CHEMISCHE TECHNOLOGIE

IN EINZELDARSTELLUNGEN

HERAUSGEBER: PROF. DR. A. BINZ, BERLIN

SPEZIELLE CHEMISCHE TECHNOLOGIE

MARGARINE

VON

DR. HANS FRANZEN

MIT 32 FIGUREN
IM TEXT UND AUF EINER TAFEL

LEIPZIG
VERLAG VON OTTO SPAMER
1925

MARGARINE

VON

DR. HANS FRANZEN

MIT 32 FIGUREN
IM TEXT UND AUF EINER TAFEL

LEIPZIG
VERLAG VON OTTO SPAMER
1925

Vorrede.

Einzeldarstellungen über Margarine sind in den letzten Jahren mehrere erschienen. Sie sind meist nur kurze Beschreibungen der Roh- und Hilfsstoffe und des Fabrikationsganges und wenden sich in erster Linie an das große Laienpublikum. Eine Ausnahme bildet das im Jahre 1920 in englischer Sprache erschienene Buch „Margarine" von *William Clayton*, welches sehr ausführlich ist und auch die analytische Seite des Stoffes weitgehend berücksichtigt. Das sonst ausgezeichnete *Clayton*sche Buch behandelt aber das Thema einseitig vom englischen Standpunkt und berücksichtigt fast nur englische und amerikanische Autoren und Patente. Es fehlt also ein deutsches Buch, das nicht nur dem Laienpublikum ein Bild von dem Wesen der Margarine gibt, sondern aus dem auch der Chemiker und Techniker Anregung schöpfen kann. Dieser Umstand hat mich veranlaßt, das vorliegende Buch zu schreiben.

Inhaltsverzeichnis.

Einleitung und Geschichtliches.

Margarine ist ein Ersatz für Butter. Sie ist aus der Not der Zeit entstanden, als nämlich mit dem Anwachsen der industriellen Bevölkerung die ländliche Viehhaltung nicht mehr in der Lage war, das menschliche Fettbedürfnis zu befriedigen. Ursprünglich eine französische Erfindung, hat die Margarine und ihre Industrie in Frankreich niemals eine Bedeutung erlangt; ihre Entwicklung vollzog sich in erster Linie in Holland, Dänemark und Deutschland und später in England und Nordamerika. Die Industrie in den beiden letztgenannten Ländern wurde aber erst nach dem großen Kriege bedeutungsvoll. Es erscheint auf den ersten Blick merkwürdig, daß Länder wie Holland und Dänemark, also Länder mit einer sehr starken Viehhaltung, die sehr wohl in der Lage sind, ihren Fettbedarf selbst zu decken, die ursprünglichen Erzeugungsländer für Margarine sind. Aber in den Anfängen der Margarineindustrie erforderte diese sehr viel frische Milch, insbesondere Magermilch, welche diese Länder im Überschuß produzierten. Für die Margarineproduktion Hollands und Dänemarks waren die eigenen Märkte naturgemäß nicht aufnahmefähig genug; die neue Industrie war von vornherein auf den Export, hauptsächlich nach England, Belgien und Deutschland, eingestellt. Gleichzeitig exportierten diese Länder in hervorragendem Maße Butter, und bei Dänemark können wir die merkwürdige Beobachtung machen, daß es vor dem Kriege fast seine ganze Butterproduktion nach England exportierte und selbst Margarine verbrauchte, und so aus einem ursprünglich Margarine fast nur exportierenden Lande dasjenige Land wurde, welches auf den Kopf der Bevölkerung den höchsten Margarineverbrauch aufzuweisen hatte. In Deutschland ging die Entwicklung der Industrie Hand in Hand mit dem Anwachsen der Industriebevölkerung. Ganz besondere Bedeutung hat sie hier nach dem großen Kriege gewonnen, als nämlich der früher sehr bedeutende Butterimport aus Rußland wegfiel und durch den Rückgang der Viehhaltung während des Krieges und durch die Viehlieferungen aus dem Versailler Vertrag die einheimische Fett- und Buttererzeugung nur noch einen winzigen Bruchteil des Fettbedarfes decken konnte.

Das Verdienst der Erfindung der Margarine gebührt dem französischen Chemiker *Mège-Mouriès*. Die Tatsache, daß das Fett der Milch, nämlich die Butter, von dem Fett des Tierkörpers wesentlich verschieden ist, veranlaßte ihn zu der Überlegung, ob es nicht möglich sei, das vergleichsweise billige Körperfett durch künstliche Mittel in das hochwertige Butterfett umzuwandeln. Der Tierkörper ist zu dieser Umwandlung imstande, denn wenn man eine Kuh hungern läßt, so geht die Milchabsonderung noch eine gewisse Zeit weiter. Das Milchfett dieser Milch kann also nicht aus der Nahrung

direkt herrühren, sondern muß aus dem Reservefett des Tierkörpers entstanden sein. Diesen Umwandlungsprozeß wollte *Mège-Mouriès* nachmachen. Das ist ihm zwar nicht gelungen, doch gelangte er bei seinen Versuchen schließlich zu einem Produkt, das der Butter sehr ähnelte und als deren Ersatz durchaus brauchbar war. Unterstützt wurde er bei seinen Versuchen durch *Napoleon III.*, der mit Hinblick auf die Fettversorgung seiner Armee ein großes Interesse an einem Buttorersatzmittel hatte. *Napoleon* stellte ihm ein Gut in der Nähe von Paris zur Verfügung, und hier gelang es *Mège-Mouriès* im Jahre 1870, die erste brauchbare Margarine herzustellen. Seit dieser Zeit hat sich der eigentliche Gang der Fabrikation wenig verändert. Trotzdem sind ganz wesentliche Verbesserungen eingeführt worden, die sich aber in erster Linie auf die Einführung chemischer und bakteriologischer Methoden der Milchbehandlung, auf die Auswahl der Fette und auf die Konstruktion geeigneter Maschinen beschränken.

Mège-Mouriès nahm frischen Rindertalg (vom Herz und von der Niere) und zerkleinerte ihn durch einen Wolf. Das zerkleinerte Fett wurde in Mengen von je 1000 kg in 300 l Wasser, welches 1 kg Pottasche und zwei zerkleinerte Schaf- oder Schweinemagen enthielt, gegeben und durch direkten Dampf auf 45° erwärmt. Er erhielt so ein aufschwimmendes, klares Fett, das mit 2 Proz. Kochsalz geklärt und dann in flachen Behältern abgekühlt wurde. Bei einer Temperatur von 20 bis 25° wurde das Fett 24 Stunden lang stehen gelassen, das zu einer körnigen Masse erstarrte Produkt in Tücher geschlagen und bei derselben Temperatur unter einer hydraulischen Presse gepreßt. Dabei wurden etwa 50 bis 60 Proz. eines flüssigen Anteils, das sog. „Oleomargarin“ und 40 bis 50 Proz. eines festen Anteils, das sog. „Stearin“, gewonnen; letzteres wanderte in die Kerzenfabrikation. Der flüssige Anteil, das Oleomargarin, erstarrte bei Zimmertemperatur zu einem salbenartigen Fett, das bereits im Geschmack und Aussehen bedeutend butterähnlicher war als der ursprüngliche Rindertalg, aber noch keinen butterähnlichen Geruch und noch nicht die Konsistenz der Butter hatte. Um das zu erreichen, verrührte *Mège-Mouriès* 30 kg Oleomargarin mit 25 l frischer Milch und 25 l Wasser, welches noch einen Extrakt aus 100 g Kuheuter enthielt. Hieraus schied sich beim Abkühlen ein Fettkörper ab, der auf einer Knetmaschine mit kaltem Wasser gewaschen, ein Produkt ergab, das in Geschmack, Geruch und Aussehen der Butter sehr ähnlich war. *Mège-Mouriès* fand bald, daß der Zusatz von Magen und Euter sich erübrigte, daß also gerade diejenigen Stoffe, durch die er den physiologischen Vorgang im Tierkörper nachahmen wollte, überflüssig waren. Trotz dieses Mißerfolges seiner Überlegung war das tatsächlich erhaltene Produkt ein wertvoller Ersatz der Butter.

Kapitel 1.

Die Rohstoffe der Margarinefabrikation.

Ursprünglich kam für die Herstellung der Margarine nur ein einziger Rohstoff in Frage, nämlich der Rindertalg, bzw. das daraus gewonnene Oleomargarin. An tierischen Fetten kamen bald der Hammeltalg und das Schweineschmalz, an pflanzlichen Ölen das Erdnußöl, das Sesamöl und das Baumwollsamenöl hinzu. Als die Menge aller dieser Fette und Öle nicht mehr ausreichte, dem großen Bedarf der Margarineindustrie zu genügen, sah man sich gezwungen, auf raffinierte tropische Pflanzenfette, wie Cocosöl, Palmkernöl und Palmöl, die früher in rohem Zustande von der Seifenfabrikation aufgenommen wurden, zurückzugreifen. Als auch diese Fettquellen spärlicher zu fließen begannen, und sich hauptsächlich ein Mangel an festen Fetten gegenüber den reichlicher vorhandenen flüssigen Ölen bemerkbar machte, fing man an, die flüssigen Öle zu härten, d. h. durch Wasserstoffanlagerung an die Doppelbindung der flüssigen Ölsäure und deren Homologen diese in die feste Stearinsäure umzuwandeln. Von diesen gehärteten Ölen haben neuerdings die Fischöle (Trane) besondere Bedeutung erlangt.

a) tierische Fette.

1. Premier Jus (Feintalg).

Als Premier Jus bezeichnet man dasjenige Fett, welches aus dem Rindertalg (hauptsächlich vom Herzen und von der Niere) durch Zerkleinern und Ausschmelzen mit Dampf bei etwa 40° und nachfolgender Reinigung mit Kochsalzlösung gewonnen wird. Es ist ein ziemlich hartes, gelbliches Fett mit einem Schmelzpunkt von etwa 47° und einem Gehalt an freier Fettsäure von etwa 0,5 Proz. (als Ölsäure berechnet). Es wird in der Margarineindustrie wegen seines hohen Schmelzpunktes nur in beschränktem Umfang verwendet. Die Qualität des Premier Jus ist sehr verschieden, deshalb muß die Auswahl mit großer Sorgfalt vorgenommen werden, da minderwertiges Premier Jus der Margarine leicht einen unangenehmen Tiergeschmack verleiht. Das Premier Jus dient in der Hauptsache als Ausgangsmaterial für das Oleomargarin.

2. Oleomargarin.

Oleomargarin wird aus dem Premier Jus durch Abpressen des flüssigen Anteils bei 20 bis 25° gewonnen. Hierbei entstehen etwa 50 bis 60 Proz. Oleomargarin und 40 bis 50 Proz. Stearin; letzteres ist ein guter Rohstoff für die Kerzenfabrikation. Das Oleomargarin hat eine blaßgelbe Farbe und eine körnige Struktur. Sein Schmelzpunkt ist 27 bis 31°; der Gehalt an freier

Fettsäure 0,3 bis 0,5 Proz. (Ölsäure). Sowohl der Schmelzpunkt wie der Säuregehalt sind starken Schwankungen unterworfen. Sie schwanken mit der Stärke und Temperatur der Pressung, Herkunft des Rohmaterials, Art und Fütterung der Tiere. Es gibt daher eine große Menge von Sorten des Oleomargarins. Das Oleomargarin wird in riesigen Mengen und durchweg in vorzüglicher Qualität von den großen amerikanischen Schlächtereien hergestellt. Die früher recht bedeutende Produktion Deutschlands ist aus den in der Einleitung angegebenen Gründen fast ganz verschwunden. Oleomargarin ist ein bevorzugter Rohstoff für feinste Margarinesorten, doch hat seine Verwendung in Deutschland wegen seines hohen Preises den Pflanzenfetten gegenüber nach dem Kriege bedeutend nachgelassen.

Chemisch unterscheidet sich das Oleomargarin wie auch das Premier Jus von anderen Tier- und Pflanzenfetten durch seinen hohen Gehalt an gemischten Glyceriden. *Hansen* hat aus dem Rindertalg die folgenden isoliert[1]:

	S. P.	Verseifungsz.	Jodzahl
Distearopalmitin	62,5	195,65	—
Dipalmitostearin	55	200,2	—
Dipalmitoolein	48	202,7	30,18
Stearopalmitoolein	42	195,0	29,13

Verfälschungen kommen wenig vor. Spezialreaktionen auf Oleomargarin und Premier Jus gibt es nicht. Charakteristisch für Rinderfette überhaupt ist die Form der Krystalle, welche aus einer ätherischen Lösung derselben erhalten werden, nämlich büschelförmige Nadeln mit spitzen Enden. Zur Erkennung von Rinderfetten in Gemischen mit anderen Fetten ist diese Eigenschaft jedoch nicht verwendbar. Die Fettkonstanten des Oleomargarins, wie Schmelzpunkt, Erstarrungspunkt, Säurezahl, Verseifungszahl, Jodzahl usw. zeigen je nach Art, Herkunft, Fütterung des Viehs, Stärke und Temperatur der Pressung, Art der Reinigung große Schwankungen.

3. Oleostearin (Preßtalg).

Oleostearin, gewöhnlich Preßtalg genannt, ist der beim Abpressen des Oleomargarins zurückbleibende feste Anteil. Er ist ein blaßgelbes, sprödes Produkt. Seine chemischen Konstanten unterliegen aus den beim Oleomargarin angegebenen Gründen großen Schwankungen. In der Margarineindustrie wurde der Preßtalg früher in beschränktem Umfang verwendet, um in den Sommermonaten die Margarine fester zu machen; heute findet er kaum noch Verwendung, da für den angegebenen Zweck die gehärteten Öle zur Verfügung stehen. Der Preßtalg ist wegen seiner geringen Haltbarkeit für die Margarineherstellung wenig geeignet. Die geringe Haltbarkeit rührt hauptsächlich daher, daß beim Pressen die Hauptmenge der Eiweiß- und Schleimstoffe zurückgehalten wird, und diese Stoffe sich demgemäß im Preßtalg anreichern. Versuche zur Raffination des Preßtalges blieben bisher ohne Erfolg.

[1] N. *Benedikt-Ulzer,* Analyse der Fette und Wachsarten, S. 835.

4. Hammeltalg.

Der Hammeltalg ist das dem Rindertalg entsprechende Fett des Hammels und wird auf dieselbe Weise gewonnen. Auch eine Zerlegung in Oleo und Stearin wird in beschränktem Umfang durchgeführt. Aussehen und Konsistenz sind dem Rindertalg ähnlich, nur tritt bei seiner Verwendung der schon beim Premier Jus erwähnte Tiergeschmack verstärkt und in unangenehmerer Weise hervor, so daß der Hammeltalg nur eine beschränkte Verwendung in der Margarineindustrie gefunden hat.

5. Schmalz.

Schmalz ist das durch Ausschmelzen des Rohfettes des Schweines erhaltene Fett. Verwendet wird das Rohfett der Eingeweide (Gekrösefett), das Netzfett (Liesen, Flohmen) und das Nierenfett; weniger der Speck (von Bauch und Rücken), da diese Fette meist als solche geräuchert in den Handel kommen. In Deutschland gibt es keine fabrikmäßige Herstellung des Schmalzes, dagegen liefern die großen amerikanischen Schlächtereien (Packereien) riesige Mengen eines durchweg vorzüglichen Schmalzes. Es kommen hauptsächlich vier Sorten in den Handel, die sich in der Qualität wesentlich unterscheiden:

1. Neutrallard. Aus dem Netz- und Gekrösefett durch Ausschmelzen mit Wasser bei 40° gewonnen. Es ist schneeweiß und von mildem (neutralem) Geschmack. Das Neutrallard ist die beste Schmalzsorte, dessen beste Sorte wiederum wird Purelard genannt.

2. Neutrallard-Imitation. Aus Speck und Speckabfällen nach demselben Verfahren wie das Neutrallard gewonnen. Es ist dem Neutrallard sehr ähnlich, nur wesentlich weicher.

3. Choice Lard. Aus den Liesen durch warmes Wasser oder direkten Dampf gewonnen. Es ist in Qualität wesentlich geringer als Neutrallard.

4. Steam Lard. Aus den Rückständen der Neutrallardfabrikation durch direkten Dampf unter Druck gewonnen. Es ist meist von grauer Farbe mit einem Stich ins Grüne und von grobkörniger Struktur.

Für die Margarineindustrie kommen nur beste Sorten Neutral- und Choice-Lard in Betracht. Schmalz ist ein sehr wertvoller Margarinerohstoff, weil es der Margarine eine glatte, butterartige Konsistenz verleiht.

An Verfälschungen des Schmalzes kommen vor: Wasser, Rindertalg, Hammeltalg, Baumwollsamenöl, Erdnußöl und Sesamöl. Die Verfälschungen sind sehr schwer festzustellen, da die Fettkonstanten des Schmalzes nach Art, Herkunft, Fütterung der Schweine und Fabrikationsmethode in sehr weiten Grenzen schwanken. Dazu kommt noch, daß heute die Schweine ausgiebig mit Ölkuchen gefüttert werden und dadurch das Schweinefett die spezifischen Reaktionen des in den Ölkuchen enthaltenen Öles zeigt. Man kann also höchstens bei negativem Ausfall dieser Reaktionen auf Reinheit des Schmalzes, niemals aber bei positivem Ausfall derselben auf Verfälschungen schließen.

b) flüssige Pfanzenöle.

1. Baumwollsamenöl.

Das Baumwollsamenöl, auch Cottonöl und Cottonseedöl genannt, wird aus den Samen der Baumwollstaude gewonnen. Die Hauptarten der Baumwollstaude sind Gossypium hirsutum (Amerika) und Gossypium barbadense (Ägypten). Die Haupterzeugungsländer der Baumwollsamen sind Nordamerika, Ägypten, Indien, Brasilien, Peru, Rußland und Westafrika. Die Samen enthalten durchweg 20 Proz. Öl. Das Rohöl aus indischen Samen hat eine dunkelbraune, dasjenige aus ägyptischen eine hellrote Farbe. Das Rohöl ist in der Margarineindustrie schon seiner Farbe wegen nicht verwendbar; um ein gutes Margarineöl zu erhalten, müssen die freien Fettsäuren und die Farbe entfernt werden. Die Entfernung der Fettsäuren geschieht durch Behandlung mit Alkalien und nachfolgendem Waschen mit Wasser; das Entfärben durch Behandlung mit einer Bleicherde, als welche meist Fullererde verwendet wird. Durch diese Verfahren wird ein ziemlich dickflüssiges, sehr helles Öl von schwachem, aber ausgesprochenem Geschmack gewonnen, welches praktisch geruchlos ist. Beim Lagern scheidet das Baumwollsamenöl schon bei gewöhnlicher Temperatur, mehr noch bei Winterkälte, beträchtliche Mengen Stearin aus. Das Stearin läßt sich nach dem beim Oleomargarin beschriebenen Verfahren durch Pressen abtrennen. Das von Stearin befreite Öl wird Winteröl genannt. Das beste Baumwollsamenöl wird im Handel als Butteröl bezeichnet und hauptsächlich dieses Öl findet ausgedehnte Verwendung in der Margarineindustrie.

Die chemische Zusammensetzung des Baumwollsamenöles ist nicht einheitlich. Die Fettsäuren enthalten 22 bis 26 Proz. gesättigte Säuren und etwa 73 Proz. ungesättigte Säuren. Davon sind etwa 26,5 Proz. Ölsäure und 46,5 Proz. Linolsäure[1].

Als spezifische Reaktionen zur Erkennung des Baumwollsamenöles werden meist angewendet:

1. Die Salpetersäurereaktion. Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,375 mit dem gleichen Volumen Öl geschüttelt, gibt bei Anwesenheit von Baumwollsamenöl eine kaffeebraune Färbung. Diese Reaktion ist jedoch nur zuverlässig bei Anwesenheit von mindestens 20 Proz. Baumwollsamenöl.

2. Die *Halphen*sche Reaktion[2]. Gleiche Volumina Öl, Amylalkohol und Schwefelkohlenstoff, der 1 Proz. Schwefel gelöst enthält, werden unter häufigem Umschütteln 10 bis 15 Minuten lang auf 105° (siedende Kochsalzlösung) erhitzt; bei Anwesenheit von Baumwollsamenöl tritt eine orange bis rote Färbung auf. Mit dieser Reaktion lassen sich selbst bei dunklen Ölen noch 5 Proz. Baumwollsamenöl zuverlässig nachweisen[3]. Bei Ölen, die auf mindestens 250° erhitzt wurden, versagt diese Reaktion.

---

[1] *Fahrion*, Chem. Ztg. 1900. S. 654.
[2] Journ. Pharm. Chim. Bd. **6**, S. 390.
[3] *Wrampelmeyer*, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Gen.-Mittel 1901. S. 25.

3. Die *Becchi*sche Reaktion[1]. Erforderliche Lösungen: a) 1 g Silbernitrat gelöst in 200 ccm 98proz. Alkohol, versetzt mit 40 ccm Äther und 0,1 g Salpetersäure. b) 15 ccm kalt gepreßtes Rüböl in 100 ccm Amylalkohol. Ausführung: 10 ccm Öl werden mit 1 ccm der Lösung a) gemischt und dann mit 10 ccm der Lösung b) kräftig geschüttelt und das Gemisch in zwei Teile geteilt. Die eine Hälfte wird eine Viertelstunde lang in siedendem Wasser erhitzt; sie wird dabei bei Anwesenheit von Baumwollsamenöl braun. Zum Vergleich dient die zweite, nicht erhitzte Hälfte. Mit dieser Probe können 10 Proz. Baumwollsamenöl noch zuverlässig nachgewiesen werden. Bei Ölen, welche über 200° erhitzt wurden, versagt die Reaktion.

4. Die *Milliau*sche Reaktion[2]. 5 ccm der Fettsäuren des zu prüfenden Öles (erhalten durch Verseifen mit alkoholischer Kalilauge, Auflösen in 200 ccm Wasser, Verjagen des Alkohols, Spalten mit verdünnter Schwefelsäure in geringem Überschuß, zweimaliges Waschen mit Wasser und Trocknen bei 105°) werden mit 15 ccm 90proz. Alkohol zum Sieden erhitzt, und 2 ccm Silbernitratlösung (30 g in 100 ccm Wasser) hinzugegeben. Bei Anwesenheit von Baumwollsamenöl entsteht eine cedernbraune Färbung. Diese sehr empfindliche Probe gestattet noch, 2 Proz. Baumwollsamenöl zuverlässig nachzuweisen. Die *Milliau*sche Reaktion dient hauptsächlich zur Unterscheidung des Baumwollsamenöles von dem sehr ähnlichen Kapoköl; durch die *Halphen*sche Reaktion ist eine Unterscheidung nicht möglich, da auch das Kapoköl diese Reaktion gibt.

Zur Prüfung auf Baumwollsamenöl können ferner noch die Acetylzahl und die Jodzahl der flüssigen Fettsäuren dienen; beide Zahlen sind bei dem Baumwollsamenöl erheblich höher als bei den anderen flüssigen Pflanzenölen.

Das Baumwollsamenöl ist ein sehr wertvoller Rohstoff für die Margarineindustrie, hauptsächlich wegen seiner hohen Bindefähigkeit mit Wasser. Seine Anwendung erleichtert in hohem Maße die Erzielung einer haltbaren Emulsion.

2. Baumwollsamenölstearin.

Das Baumwollsamenölstearin, auch Cottonstearin genannt, wird nach dem unter Oleomargarin beschriebenen Verfahren durch Abpressen gewonnen. Es findet in der Margarineindustrie nur wenig Verwendung, hauptsächlich in Margarinesorten für Backzwecke.

3. Erdnußöl.

Das Erdnußöl, auch Arachisöl genannt, wird aus der Erdnuß (Arachis hypogaea) gewonnen. Die Erdnuß wird in großen Mengen in tropischen und subtropischen Ländern angebaut, hauptsächlich in Nordamerika ($^1/_7$ der Welternte), Afrika und Indien. Der Ölgehalt der Erdnuß beträgt 30 bis 52 Proz. und ist im Mittel 40 Proz. Das kalt gepreßte Öl (etwa 18 Proz. Ausbeute) ist fast farblos, von angenehmem Geschmack und Geruch und soll nicht mehr

---

[1] Zeitschr. f. analyt. Chem. 1894. S. 561.

[2] Comptes rend. Bd. **106**, S. 550.

als 0,1 Proz. freie Fettsäure (Ölsäure) enthalten. Es kann ohne weitere Behandlung als Speiseöl Verwendung finden. Das Öl zweiter (warmer) Pressung dient als Brennöl; dasjenige dritter Pressung geht in die Seifenindustrie. Für die Margarineindustrie kommt nur das kalt gepreßte Öl in Betracht; dieses ist ein vorzüglicher Margarinerohstoff.

An flüssigen Fettsäuren enthält das Erdnußöl Ölsäure und Linolsäure, während ein Gehalt an Hypogaeasäure zweifelhaft ist; an festen Säuren Lignocerinsäure, Arachinsäure und wahrscheinlich auch Palmitinsäure.

Der Nachweis von Erdnußöl in Ölgemischen kann durch den abnorm hohen Schmelzpunkt des Gemisches von Arachinsäure und Lignocerinsäure erfolgen. Zur Ausführung der Probe verfährt man nach *Renard*[1] folgendermaßen: 10 g des zu prüfenden Öles werden in der üblichen Weise verseift, die Fettsäuren mit Salzsäure abgespalten und dieselben in 90proz. Alkohol gelöst. Diese Lösung wird mit Bleiacetat gefällt und der Niederschlag durch Ausäthern von Bleioleat befreit. Der nunmehr aus palmitinsaurem, arachinsaurem und lignocerinsaurem Blei bestehende Rückstand wird mit Salzsäure zerlegt und die freien Fettsäuren in 50 ccm 90proz. Alkohol in der Wärme gelöst. Aus dieser Lösung scheidet sich beim Erkalten ein Gemisch von Arachinsäure und Lignocerinsäure in Krystallen aus. Die Krystalle werden abfiltriert, mit 90proz., dann mit 70proz. Alkohol gewaschen, in siedendem Alkohol gelöst, die Lösung in eine gewogene Porzellanschale gebracht, der Alkohol verdampft und der Rückstand gewogen. Dazu addiert man die Menge der in 60 bis 70 ccm des 90proz. Alkohols gelöst gebliebenen Arachinsäure; diese Menge beträgt für 100 ccm bei 20° = 0,045 g, bei 15° = 0,022 g. Der Schmelzp. des Säuregemisches beträgt meist 70 bis 71°. Das Erdnußöl enthält durchschnittlich $^1/_{21}$ Arachinsäure und Lignocerinsäure; durch Multiplikation der erhaltenen Fettsäuremenge mit 21 kann man demnach annähernd den Gehalt der Ölprobe an Erdnußöl errechnen. Das Verfahren von *Renard* ist von *Archbutt*[2], *De Negri* und *Fabris*[3] und *Bellier*[4] abgeändert worden. Die Prüfung wird durch die Anwesenheit von festen Pflanzen- und Tierfetten (mit Ausnahme von Cocos- und Palmkernöl) behindert. Da aber solche Fette meist in der Margarine enthalten sind, ist die *Renard*sche Prüfung in der Margarineanalyse mit großer Vorsicht anzuwenden.

An Verfälschungen des Erdnußöles kommen meist vor: Baumwollsamenöl, Mohnöl, Rüböl, Maisöl und Sesamöl; sie können leicht durch die bei der Beschreibung dieser Öle angegebenen spezifischen Reaktionen nachgewiesen werden.

4. Sesamöl.

Das Sesamöl wird aus den Samen von Sesamum orientale, Sesamum indicum und verwandter Arten gewonnen. Die Sesampflanze wird in großen Mengen in Vorder- und Hinterindien, Südamerika, Persien, Japan, Guinea,

[1] Zeitschr. f. analyt. Chem. Bd. **23**, S. 97.
[2] Journ. Soc. Chem. Ind. 1898. S. 1124.
[3] Zeitschr. f. analyt. Chem. 1894. S. 553.
[4] Ann. Chim. Anal. 1899. Bd. 4.

Ägypten, Italien, Rumänien, Griechenland, Rußland und in der Türkei angebaut. Die Samen enthalten 47 bis 56 Proz. Öl; die Ausbeute beim Pressen beträgt 42 bis 48 Proz. Kalt gepreßtes Sesamöl hat eine blaßgelbe Farbe und setzt beim Stehen nur sehr wenig Stearin ab. Es hat einen angenehmen, nußartigen Geschmack und ist praktisch geruchlos. Warm gepreßte Öle sind wesentlich dunkler und haben einen schärferen Geschmack; für die Margarineindustrie kommt nur das kalt gepreßte Öl in Betracht.

Die Fettsäuren des Sesamöles bestehen aus Linolsäure (etwa 16 Proz), Ölsäure (etwa 72 Proz.), Stearinsäure und Palmitinsäure; ein Gehalt an Myristinsäure ist ungewiß.

Das Sesamöl nimmt insofern eine Sonderstellung in der Margarineindustrie ein, als in den meisten europäischen Ländern ein Zusatz davon zur Margarine von 10 Proz. gesetzliche Vorschrift ist. Man hat diesen Sesamölzusatz gesetzlich festgelegt, weil das Sesamöl durch eine einfache Prüfung leicht und sicher nachzuweisen ist, und man es daher in der Hand hat, einwandfrei Margarine von Butter zu unterscheiden, oder Verfälschungen der Butter mit Margarine zu erkennen. Diese Prüfungsmethode stammt von *Baudouin* und ist von verschiedenen Forschern abgeändert worden. Zur Ausführung der Probe schüttelt man 10 ccm des zu prüfenden Öles, der geschmolzenen Margarine oder Butter mit 0,1 ccm einer 2 proz. Lösung von Furfurol in Alkohol und 10 ccm Salzsäure vom spez. Gewicht 1,19 tüchtig durch und läßt dann absitzen. Bei Anwesenheit von Sesamöl nimmt die untere, salzsaure Schicht eine karmoisinrote Färbung an. Die Probe ist noch zuverlässig bei Gemischen, die weniger als 1 Proz. Sesamöl enthalten. Bei einiger Übung läßt die Stärke der Färbung einen zuverlässigen Schluß auf die Menge des enthaltenen Sesamöles zu.

Bei dieser Prüfung ist zu beachten, daß gewisse synthetische, organische Farbstoffe, die heute in der Margarineindustrie zum Färben der Margarine verwendet werden, schon mit starker Salzsäure allein eine ähnliche Färbung geben. Das Ölgemisch muß daher vorher durch Schütteln mit Salzsäure auf diese Eigenschaft geprüft werden, und der Farbstoff gegebenenfalls erst durch mehrmaliges Ausschütteln mit Salzsäure entfernt werden.

Die Bedeutung der *Baudouin*schen Reaktion für die Margarine ist heute insofern gemindert, als wegen der Unmöglichkeit der Beschaffung genügender Mengen von Sesamöl die angeführte gesetzliche Bestimmung gegenwärtig außer Kraft gesetzt ist. Man hat anstatt dessen den Zusatz von Kartoffelstärke, die ebenfalls leicht nachzuweisen ist, vorgeschrieben. (Siehe hierüber im Kapitel: „Die Prüfung der Margarine", S. 86.)

An Verfälschungen des Sesamöles kommen vor: Mohnöl (Erhöhung der Jodzahl), Baumwollsamenöl (*Halphen*sche Reaktion), Rüböl (Erniedrigung der Verseifungszahl) und Erdnußöl (*Renard*sche Prüfung).

5. Sojabohnenöl.

Das Sojabohnenöl, auch einfach Bohnenöl genannt, wird aus der Sojabohne (Soja hispida) gewonnen. Die Hauptanbauländer der Sojabohne sind China (Mandschurei: 80 Proz. der Welternte), Japan, Korea und neuerdings

Nordamerika und Brasilien. Versuche, die Sojabohne auch in Europa, hauptsächlich in Deutschland und Österreich, anzubauen, sind im allgemeinen fehlgeschlagen. Die Bohnen enthalten etwa 18 Proz. Öl. Das Rohöl ist dickflüssig, von dunkelbrauner Farbe und von unangenehmem Geschmack und Geruch; das raffinierte Öl ist etwas dünnflüssiger, hellgelb und praktisch geschmack- und geruchlos. Für die Margarineindustrie kommt nur bestes, raffiniertes Öl in Betracht.

Die Fettsäuren des Sojabohnenöles bestehen nach *Fellers*[1] aus 15 Proz. Palmitinsäure, 56 Proz. Ölsäure, 19 Proz. Linolsäure und 5 Proz. Linolensäure. Das Sojabohnenöl gehört zu den halbtrocknenden Ölen.

Spezifische Reaktionen auf Sojabohnenöl gibt es nicht. Ein Anhaltspunkt für den Nachweis kann unter Umständen die sehr hohe Jodzahl von etwa 128 sein.

In der Margarineindustrie wird das Sojabohnenöl erst seit etwa 10 Jahren verwendet. Es hat sich aber wegen seiner brauchbaren Eigenschaften und hauptsächlich wegen seiner Wohlfeilheit rasch einen hervorragenden Platz unter den Rohstoffen errungen.

6. Rüböl.

Das Rüböl wird aus dem Samen verschiedener Arten des zur Familie der Cruciferen gehörenden wilden Feldkohles (Brassica campestris) gewonnen. Die Hauptanbaugebiete für den Feldkohl sind die europäischen Länder, Indien und Japan. Die Samen enthalten 33 bis 43 Proz. Öl. Das kalt gepreßte Öl ist hellgelb, sehr dünnflüssig und hat einen ausgesprochenen, aber nicht unangenehmen Geschmack und Geruch. Neuerdings wird das kalt gepreßte Öl auch raffiniert; es wird dadurch praktisch geruchlos, der Geschmack wird wesentlich milder, und das Öl ergibt ein brauchbares Speiseöl. Das kalt gepreßte Rüböl ist, wenn es sorgfältig raffiniert wurde, ein brauchbarer Rohstoff für die Margarineindustrie und dürfte hier noch eine große Zukunft haben. Warm gepreßte Öle kommen nur für Brennzwecke und für die Seifenindustrie in Frage. Wegen seiner Dünnflüssigkeit und Kältebeständigkeit wird das Rüböl in der Margarineindustrie zum Auflösen der zum Färben der Margarine dienenden Farbstoffe gern verwendet. (Siehe Kapitel: Zusätze, S. 44.)

Die Fettsäuren des Rüböles bestehen in der Hauptsache aus Ölsäure, Stearinsäure, Erucasäure und wenig Arachinsäure; ein Gehalt an Rapinsäure, einem Isomeren der Ölsäure, ist ungewiß[2].

Früher wurde das Rüböl durch seinen Schwefelgehalt nachgewiesen; fast sämtliche Samen der Cruciferen enthalten Schwefelverbindungen, die beim Pressen in das Öl gelangen. Die heute im Handel befindlichen, gut raffinierten Rüböle enthalten keinen Schwefel, und somit muß diese Prüfung versagen. Charakteristisch für das Rüböl ist die Schwerlöslichkeit in Essigsäure und die große Dünnflüssigkeit. Eine zuverlässige Probe auf Rüböl in Ölgemischen gibt es nicht.

---

[1] J. Ind. Eng. Chem. 1921. S. 689.

[2] *Reimer* und *Will.* Ber. d. Dtsch. chem. Ges. Bd. **20** (1887). S. 2388.

Leinöl.

Leinöl wird aus den Samen des Flachses, Linum usitatissimum, gewonnen. Die Hauptanbauländer des Flachses sind Zentralasien, Indien, Rußland, Nordamerika und Argentinien. Der Ölgehalt der Samen ist je nach Herkunft sehr verschieden und dürfte im allgemeinen 30 bis 35 Proz. betragen. Kalt gepreßtes Leinöl ist hellgelb und von eigenartigem Geschmack und Geruch; das warm gepreßte Öl ist wesentlich dunkler. Für Speisezwecke kommt nur das kalt gepreßte Öl in Frage.

Die Fettsäuren des Leinöles bestehen in der Hauptsache aus Ölsäure (5 Proz.), Linolsäure (15 Proz.), Linolensäure (15 Proz.), Isolinolensäure (65 Proz.), Stearinsäure, Palmitinsäure und Myristinsäure (zusammen 10 bis 15 Proz.).

Eine spezifische Reaktion auf Leinöl gibt es nicht; charakteristisch ist die sehr hohe Jodzahl von 178 bis 200, die bei der Analyse als Anhaltspunkt dienen kann.

In den Jahren vor dem großen Kriege kamen erhebliche Mengen eines gut raffinierten Leinöles in der Margarineindustrie zur Verwendung. Das Öl hat sich aber wegen seines durchdringenden Geruches und wegen seiner leichten Oxydierbarkeit an der Luft keinen dauernden Platz in der Reihe der Margarinerohstoffe erwerben können.

7. Sonnenblumenöl.

Das Sonnenblumenöl wird aus den Samenkernen der gewöhnlichen Sonnenblume, Helianthus annuus, gewonnen. Die Haupterzeugungsländer dieser Kerne sind Ungarn, Rußland, Indien, China, Mexiko und Südafrika. Die Kerne enthalten 45 bis 53 Proz. Öl. Das kalt gepreßte und raffinierte Öl ist von goldgelber Farbe und von angenehmem Geschmack und Geruch.

Die Fettsäuren des Sonnenblumenöles bestehen aus Linolensäure, Ölsäure und Palmitinsäure; ein Gehalt an Arachinsäure ist zweifelhaft.

Spezifische Reaktionen auf Sonnenblumenöl gibt es nicht.

Trotzdem das Sonnenblumenöl ein vorzügliches Speiseöl ist, wird es in der Margarineindustrie nur wenig verwendet; eine ausgedehntere Verwendung wäre zu empfehlen.

8. Maisöl.

Das Maisöl wird aus den Samen des indischen Kornes, Zea Mays, gewonnen; die Samen sind ein Abfallprodukt der Maisstärkefabrikation. Die Samen enthalten etwa 53 Proz. Öl; die technische Ausbeute beträgt etwa 40 Proz. Das kalt gepreßte Öl ist von goldgelber Farbe und ziemlich dickflüssig; es hat einen hartnäckigen, an Getreide erinnernden Geschmack und Geruch.

Die Fettsäuren des Maisöles sind: Stearinsäure, Palmitinsäure, Arachinsäure, Hypogaeasäure, Ölsäure, Linolsäure, Linolensäure, Capron-, Capryl- und Caprinsäure. Das Maisöl gehört zu den halbtrocknenden Ölen; eine dünne Schicht trocknet auf einer Glasplatte bei 50° in 18 Stunden (*Archbutt*). Seiner Eigenschaft als halbtrocknendes Öl entspricht seine verhältnismäßig

hohe Jodzahl von etwa 75. Das Maisöl ist ausgezeichnet durch einen sehr hohen Gehalt an Unverseifbarem, der zwischen $1^1/_2$ und $2^1/_2$ Proz. schwankt. Das Unverseifbare besteht in der Hauptsache aus Lecithin.

Eine spezifische Reaktion auf Maisöl gibt es nicht, doch geben die hohe Jodzahl und der hohe Gehalt an Unverseifbarem analytisch einige Anhaltspunkte.

In der Margarineindustrie spielt das Maisöl wegen seiner geringen Haltbarkeit und seiner Trockenfähigkeit nur eine untergeordnete Rolle. In amerikanischen Margarinefabriken wird es wegen seiner starken, goldgelben Farbe vielfach zum Färben der Margarine verwendet.

c) feste Pflanzenfette.

1. Cocosnußöl.

Das Cocosnußöl wird aus dem Fruchtkern der Cocospalme, Cocos nucifera, der im getrockneten Zustand Kopra genannt wird, gewonnen. Hauptanbaugebiete der Cocospalme sind Ceylon, Indien, die Philippinen, Südamerika, die Südseeinseln und Cochinchina. Das wertvollste Öl liefert Cochinchina (Cochinöl), ein etwas weniger wertvolles Ceylon und das schlechteste Indien. Das Öl wird sowohl in den Ursprungsländern, hauptsächlich Ceylon und Cochinchina, als auch in den europäischen Hauptplätzen Hamburg-Harburg, Bremen, Marseille u. a. hergestellt. Während früher nur gepreßtes Cocosnußöl hergestellt wurde, kommen heute auch große Mengen extrahierten Öles in den Handel, doch ist das gepreßte Öl von wesentlich besserer Qualität.

Die getrockneten Fruchtkerne (Kopra) enthalten etwa 65 Proz. Öl. Das kalt gepreßte Cocosnußöl ist von schwach gelber Farbe, durchdringendem Geruch und kratzendem Geschmack; im europäischen Klima ist es von salbenartiger Konsistenz, während es in den tropischen Ursprungsländern flüssig ist. Das Cocosnußöl wurde ursprünglich nur zur Seifenfabrikation verwendet; nachdem man aber gelernt hatte, aus dem unansehnlichen, übelriechenden und kratzenden Rohöl ein blendend weißes, geschmack- und geruchloses Produkt herzustellen, errang sich das raffinierte Cocosnußöl bald einen riesigen Markt als feinstes Speisefett.

Das Cocosnußöl unterscheidet sich von allen anderen Ölen, mit Ausnahme des ihm nahestehenden Babassu- und Palmkernöles, durch einen abnorm hohen Gehalt an Myristinsäure und Laurinsäure, während der Gehalt an Stearinsäure und Palmitinsäure abnorm klein, und Ölsäure so gut wie gar nicht vorhanden ist. Die Zusammensetzung der Fettsäuren des Cocosnußöles ist etwa: 45 Proz. Laurinsäure, 20 Proz. Myristinsäure, 5 Proz. Stearinsäure 7 Proz. Palmitinsäure, 2 Proz. Ölsäure, 2 Proz. Capronsäure, 9 Proz. Caprylsäure, 10 Proz. Caprinsäure.

Eine spezifische Reaktion auf Cocosnußöl gibt es nicht. Gewisse Anhaltspunkte für die Beurteilung geben die sehr hohe Verseifungszahl (ca. 260), die niedrige Jodzahl (8 bis 9) und die große Löslichkeit in Alkohol (1 Tl. in 2 Tl. 90 proz. Alkohol bei 60°).

Das raffinierte Cocosnußöl spielt in der Margarineindustrie eine ganz hervorragende Rolle, und man kann wohl sagen, daß gegenwärtig mindestens 50 Proz. der Fettsubstanz der üblichen Margarinesorten aus Cocosnußöl bestehen. Das Cocosnußöl wird erst seit etwa 20 Jahren in der Margarineindustrie verwendet, es hat sich aber wegen seiner vorzüglichen Eigenschaften, nämlich seiner völligen Farb-, Geruch- und Geschmacklosigkeit und wegen seiner fast unbegrenzten Herstellungsmöglichkeit rasch den ersten Platz unter den Margarinerohstoffen erobert. Eine unangenehme Eigenschaft des Cocosnußöles für die Margarineherstellung ist sein scharfer Schmelzpunkt und die dadurch bedingte geringe Butterähnlichkeit in der Konsistenz. Während es bei 23° noch vollkommen dünnflüssig ist, ist es bei 28° bereits steinhart; ein salbenartiges Übergangsstadium, wie bei den meisten anderen Fetten, gibt es nicht. Diese Eigenschaft wirkt sich naturgemäß auch in einer mit erheblichen Mengen Cocosnußöl hergestellten Margarine aus.

2. Babassuöl.

Das Babassuöl wird aus den Kernen einer Attaleaart (Coco babassu und Coco bassoba) gewonnen. Diese Kerne wachsen in großen Mengen in Brasilien. Sie enthalten etwa 65 Proz. Öl.

Das Babassuöl ist physikalisch und chemisch dem Cocosnußöl sehr ähnlich und kaum von ihm zu unterscheiden.

In der Margarineindustrie wird das Babassuöl erst seit wenigen Jahren verwendet, man kann aber wohl diesem Öl eine große Zukunft in dieser Industrie prophezeien.

3. Palmkernöl.

Das Palmkernöl wird aus den Samen der Ölpalme, deren Fruchtfleisch das Palmöl liefert, gewonnen. Die Kerne enthalten 43 bis 55 Proz. Öl. Das Palmkernöl ist dem Cocosnußöl außerordentlich ähnlich, jedoch merkwürdigerweise von dem Palmöl, das doch aus derselben Frucht gewonnen wird, ganz verschieden. Von dem Cocosnußöl unterscheidet es sich nur durch einen etwas höheren Schmelzpunkt, der etwa 31° beträgt; der Nachweis des Palmkernöles in Gemischen mit Cocosnußöl und Babassuöl ist daher außerordentlich schwierig.

In der Margarineindustrie findet das raffinierte Palmkernöl ausgedehnte Verwendung, jedoch nicht in dem Maße wie das Cocosnußöl, da seine Geschmacks- und Geruchseigenschaften diesem wesentlich nachstehen und seine Haltbarkeit geringer ist.

4. Palmöl.

Das Palmöl wird aus dem Fruchtfleisch der Ölpalme (Elaeis guineensis) und anderer Arten (z. B. Elaeis melanococca) gewonnen. Die Ölpalme wächst in sehr großen Mengen hauptsächlich in Afrika, aber auch das Vorkommen in Südamerika, Westindien und auf Java ist sehr bedeutend. Das Fruchtfleisch enthält 55 bis 65 Proz. Öl. Die Ölgewinnung geschah bis vor kurzer Zeit ausschließlich durch die Eingeborenen in sehr roher Weise durch Ein-

leiten eines Fäulnisprozesses der Früchte und Auskochen des Öles mit Wasser. Das so gewonnene Öl war sehr minderwertig, insbesondere durch einen außerordentlich hohen Gehalt an freier Fettsäure (bis über 50 Proz.). Der Raffination stellten sich demgemäß sehr große Schwierigkeiten in den Weg, und deshalb wanderte das Palmöl ausschließlich in die Seifen- und Kerzenfabrikation. Erst neuerdings hat man der sachgemäßen Gewinnung des Öles größere Aufmerksamkeit gewidmet, und es ist gelungen, den Gehalt an freier Fettsäure so weit herunterzudrücken, daß eine Raffination wirtschaftlich ist. Das rohe Palmöl ist von dunkel- bis orangegelber Farbe, süßlichem Geschmack, von einem an Veilchen erinnernden Geruch und von butterähnlicher Konsistenz. Das raffinierte Palmöl ist hellgelb und praktisch geschmack- und geruchlos.

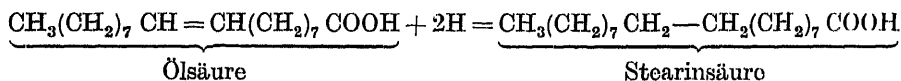
Die Fettsäuren des Palmöles bestehen aus Palmitinsäure und Ölsäure neben geringen Mengen von Stearinsäure, Linolsäure und Heptadecylsäure.

Spezifische Reaktionen für das Palmöl gibt es eine große Reihe. Da diese Reaktionen aber sämtlich auf der Anwesenheit des dunklen Farbstoffes beruhen, haben sie für das neuerdings gewonnene, oder gar für das raffinierte Palmöl, in welchem der Farbstoff nicht mehr enthalten ist, keinerlei Bedeutung.

In der Margarineindustrie wurde das Palmöl bis vor kurzer Zeit nicht verwendet. Nachdem es aber gelungen ist, die Beschaffenheit des rohen Palmöles zu verbessern und eine Raffination durchzuführen, beginnt das Palmöl sich in dieser Industrie einzuführen und hat hier unzweifelhaft eine sehr große Zukunft.

d) gehärtete Öle.

Die Flüssigkeit der Öle wird hauptsächlich bedingt durch ihren Gehalt an Glyceriden der Ölsäure und deren Homologen. Diese Säuren sind ungesättigte Säuren, d. h., sie enthalten im Molekül eine oder mehrere Doppelbindungen. Wenn man diese Doppelbindung absättigt, d. h. die Doppelbindung durch Anlagerung von 2 Atomen Wasserstoff in eine einfache Bindung überführt, so entstehen aus den flüssigen ungesättigten Säuren die festen gesättigten Säuren. So geht die am häufigsten in den Ölen vorkommende flüssige Ölsäure in die feste Stearinsäure über:

$$\underbrace{CH_3(CH_2)_7\,CH = CH(CH_2)_7\,COOH}_{\text{Ölsäure}} + 2H = \underbrace{CH_3(CH_2)_7\,CH_2-CH_2(CH_2)_7\,COOH}_{\text{Stearinsäure}}$$

Das Verdienst, zum ersten Male eine ungesättigte Säure in eine gesättigte übergeführt zu haben, gebührt dem Österreicher *Guido Goldschmidt*, der 1874 unter Verwendung von Jodwasserstoffsäure und Phosphor die Erucasäure über die Behensäure in die Stearinsäure verwandelte. Technisch hatte diese Reaktion keine Bedeutung. Erst als es *Sabatier* gelang, die Wasserstoffanlagerung durch Katalysatoren zu bewirken, d. h. durch solche Körper, die, ohne an der Reaktion merklich teilzunehmen, dieselbe doch erheblich beschleunigen, begann die technische Lösung des Problems aussichtsvoll zu

werden. Die Ausführbarkeit scheiterte aber anfangs an dem hohen Preise der als Katalysator verwendeten Platinmetalle, und erst die Entdeckung, daß das vergleichsweise wohlfeile Nickel ein ausgezeichneter Katalysator ist, machte die Bahn für die technische Durchführung frei. Im Jahre 1902 wurde *Normann* ein Patent (D. R. P. 141 029 v. 14. August 1902) auf ein „Verfahren zur Umwandlung ungesättigter Fettsäuren oder deren Glyceride in gesättigte Verbindungen, gekennzeichnet durch die Behandlung der genannten Fettkörper mit Wasserstoff bei Gegenwart eines als Kontaktsubstanz wirkenden, fein verteilten Metalls", erteilt. Es ist unzweifelhaft, daß dieses *Normann*sche Patent die Grundlage der heute so hoch entwickelten Fetthärtungsindustrie bildet.

Durch den Härtungsprozeß erleiden die Öle sowohl chemisch wie physikalisch einschneidende Veränderungen, die, wenigstens für den chemischen Teil, heute noch nicht gänzlich aufgeklärt sind. Am augenfälligsten beim Härtungsprozeß ist das Steigen des Schmelzpunktes und das Sinken der Jodzahl. Der Schmelzpunkt kann dabei bis zum Schmelzpunkt des reinen Tristearins (72°) steigen; die Jodzahl bis Null sinken. *Moore*, *Richter* und *Arsdel*[1] machen die folgenden Angaben über das Verhältnis vom Schmelzpunkt zur Jodzahl beim Härten von Baumwollsamenöl:

Schmelzpunkt	9,0	39,4	40,8	45,8	48,0	48,9	60,5
Jodzahl . . .	107,0	74,3	66,7	61,0	54,5	48,5	0,4

Man kann den Härtungsprozeß in jedem Stadium unterbrechen und so jedes Zwischenstadium zwischen ganz flüssig und ganz fest erhalten; insbesondere gelingt es auch, die halbfesten, schmalzartigen Zwischenstufen herzustellen, die wegen ihrer Konsistenz für die Margarineindustrie besonders wichtig sind.

Einzelne spezifische Reaktionen der ursprünglichen Öle versagen nach dem Härten oder werden unzuverlässig. So die *Halphen*sche und *Milliau*sche Reaktion auf Baumwollsamenöl. Die Phytosterine der Pflanzenöle erleiden nach *Bömer*[2] durch den Härtungsprozeß keine Veränderung, so daß es auch nach dem Härten noch möglich ist, pflanzliche und tierische Öle zu unterscheiden. Die *Baudouin*sche Reaktion auf Sesamöl erleidet durch den Härtungsprozeß keine Störung; sie wird eher noch deutlicher. Das ist für die Margarineindustrie besonders wichtig mit Rücksicht auf den Nachweis des gesetzlich vorgeschriebenen Zusatzes von 10 Proz. Sesamöl zur Margarine.

Als spezifische Reaktion auf gehärtete Öle kann man den Nachweis des wohl stets, wenn auch in sehr geringen Mengen vorhandenen Nickels benutzen. Zum qualitativen Nachweis von Nickel verfährt man nach *Prall*[3] folgendermaßen:

100 bis 200 g Öl werden in einer Platinschale verascht, indem man das Öl in der Schale langsam verbrennt und den Rückstand glüht. Die Asche wird

[1] J. Ind. Eng. Chem. Bd. **9**, S. 451—462. 1917.

[2] Vortrag a. d. 11. Hauptvers. d. Nahrungsmittelchem.

[3] Zeitschr. f. Untersuch. d. Nahrungs- u. Genußmittel 1912, H. 2; Zeitschr. f. angew. Chem. Bd. **28**, H. 1, S. 40. 1915.

mit 3 bis 5 ccm sehr verdünnter Salzsäure aufgenommen, die Lösung stark eingedampft und mit Ammoniak übersättigt. Bei mehrstündigem Stehen scheiden sich Eisen und Aluminium ab, die durch Filtrieren entfernt werden. Das Filtrat wird in einer Porzellanschale zur Trockne eingedampft, und der Trockenrückstand erst mit Ammoniak, dann mit alkoholischer Dimethylglyoximlösung betupft. Bei Anwesenheit von Nickel, selbst sehr geringer Mengen (0,1 bis 0,001 mg in 100 g Öl), entsteht eine deutliche Rotfärbung.

Den Ursprung eines gehärteten Öles nachzuweisen, ist schon deshalb schwierig, weil, wie oben erwähnt, eine Anzahl der spezifischen Reaktionen der Ursprungsöle versagen, und die Fettkonstanten weitgehende Veränderungen erfahren. Es gelingt jedoch, durch die *Tortelli-Jaffe*sche Reaktion[1] festzustellen, ob ein gehärteter Tran vorliegt. Zur Ausführung der Reaktion verfährt man folgendermaßen:

5 ccm des sorgfältig entwässerten Öles werden in einem Schüttelmeßzylinder von etwa 25 ccm Inhalt in 10 ccm Chloroform und 2 ccm Eisessig gelöst. Dann setzt man 2,5 ccm einer 10 proz. Lösung von Brom in Chloroform hinzu, mischt schnell durch und stellt den Meßzylinder auf eine weiße Unterlage. Bei Anwesenheit von Tran beobachtet man innerhalb einer Minute, nachdem vorübergehend ein rosiger Schein aufgetreten ist, eine grüne Färbung, die allmählich klarer wird und länger als eine Minute bleibt.

Dieser Nachweis ist für die Margarineindustrie besonders wichtig, weil heute bereits sehr große Mengen gehärteter Trane als Rohstoff zur Verwendung kommen, und eine weitere Ausdehnung der Verwendung zweifellos erfolgen wird.

Die Verwendung der gehärteten Öle für Speisezwecke, und demnach auch als Rohstoff für die Margarineindustrie, wurde anfangs wegen des Nickelgehaltes lebhaft bekämpft. Ausgedehnte Versuche von *Lehmann*[2], *Offerdahl*[3], *Normann* und *Hugel*, *Bordas*[4] und anderen Forschern haben aber bewiesen, daß die sehr kleinen Nickelmengen in den gehärteten Ölen (0,0001 bis 0,0006 Proz.) durchaus unschädlich sind, und daß die gehärteten Öle sicher nicht mehr Nickel enthalten als Speisen, die in Nickelgefäßen gekocht wurden, was man doch bislang als gänzlich unbedenklich angesehen hat.

Man hat ferner den gehärteten Ölen den Vorwurf gemacht, sie seien infolge ihres hohen Schmelzpunktes, der meist wesentlich über der Körpertemperatur liegt, so gut wie unverdaulich. Aber auch dieser Einwand ist durch ausgedehnte Fütterungsversuche von *Erlandsen*, *Fridricia* und *Elgström*[5] an Hunderten von Personen widerlegt worden. Es ergab sich, daß gehärteter Waltran ebenso vollständig (91 bis 95 Proz.) verdaut wird wie Butterfett. Allerdings ist es zweckmäßig, gehärtete Fette nicht als ausschließliche Fettnahrung darzubieten, sondern die gehärteten Öle angemessen mit einem natürlichen Öl oder Fett zu vermengen.

---

[1] *J. Marcusson*, Die Untersuchung der Fette und Öle, S. 55.
[2] Chemiker-Zeit. Bd. **38**, S. 798. 1914.
[3] Ber. d. dtsch. pharmazeut. Ges., Bd. **23**, S. 558. 1913.
[4] Ann. falsif. Bd. **12**, S. 225. 1919.
[5] Tidskrift Kem. Bd. **15**, S. 109—133. 1918.

In einer längeren Arbeit über die Fetthärtungsfrage kommt *Fahrion*[1] in bezug auf die Verdaulichkeit der gehärteten Fette zu dem Schluß, daß diese, einschließlich der gehärteten Trane, ohne hygienische Bedenken zur Ernährung von Tieren und Menschen verwendet werden können. Daß sie den bisher üblichen Speisefetten, besonders dem Butterfett und dem Oleomargarin, in jeder Beziehung, auch hinsichtlich der Resorptionsgeschwindigkeit und Bekömmlichkeit gleichwertig sind, ist noch nicht bewiesen und auch nicht wahrscheinlich. Zu Versuchen hierüber sind verfeinerte Methoden notwendig, die wir heute noch nicht besitzen.

Ganz besonders hat man aber die Verwendung der gehärteten Trane für Speisezwecke bekämpft, und *Klimont*[2] wendet sich noch in der neuesten Auflage (1922) seines ausgezeichneten Buches (S. 123) gegen deren Gebrauch. Er sagt, daß der gehärtete Tran deshalb in den meisten Kulturstaaten für Speisezwecke untauglich ist, weil deren Nahrungsmittelgesetze bei Herstellung von Speisefetten ein hygienisch einwandfreies Rohmaterial verlangen, beim Tran aber keine Kontrolle darüber besteht, daß nicht auch eingegangene Tiere zur Ausschlachtung gelangen. Dieser Einwand mag früher, wo der Tran ausschließlich für technische Zwecke verwendet wurde, berechtigt gewesen sein. Heute aber, wo der Fang und die Ausschlachtung der Tiere, ferner die Behandlung des Rohtrans schon auf die spätere Verwendung für Speisezwecke eingestellt sind, sind die Bedenken gegenstandslos; es ist nicht einzusehen, weshalb ein gehärteter Tran nicht dieselbe Gewähr für eine hygienische Zubereitung geben sollte, wie etwa das in den amerikanischen Exportschlachtereien hergestellte Oleomargarin. Auch ist die Behauptung *Klimonts*, daß sich die gehärteten Trane nicht zur Herstellung einer einwandfreien Margarine verwenden ließen, durch die Praxis glänzend widerlegt.

Für Speisezwecke werden hauptsächlich gehärtet: Soya-, Baumwollsamen-, Rüb-, Erdnuß-, Sesam-, Lein- und Sonnenblumenöl, ferner Wal- und Robbentran und andere Fischöle. Die Farbe, der Geschmack und Geruch der gehärteten Öle sind meist ausgezeichnet, sofern die Härtung nicht bei allzu hoher Temperatur vorgenommen wurde. Bei hoher Temperatur gehärtete Öle zeigen oftmals einen von der Bildung von Akrolein herrührenden eigentümlichen Brandgeruch; derartige Öle sind für Speisezwecke, insbesondere für die Margarinebereitung, unbrauchbar. In der Margarineindustrie kommen neuerdings sämtliche angeführten gehärteten Öle zur Verwendung; in allerletzter Zeit besonders die gehärteten Trane. Die gehärteten Öle sind ausgezeichnete Rohstoffe für die Margarineindustrie; insbesondere, weil man durch zweckmäßige Leitung des Härtungsprozesses jede beliebige Konsistenz erzeugen kann, ferner, weil die gehärteten Öle eine hervorragende Bindefähigkeit für Wasser bzw. Milch, besitzen und somit die Herstellung einer sehr festen und gleichmäßigen Emulsion erleichtern.

[1] Chemische Umschau Bd. **26**, S. 22, 33. 1919.
[2] Die neueren synthetischen Verfahren der Fettindustrie.

e) synthetische Öle.

Öle aus Fettsäuren und Glycerin. — Öle aus Fettsäuren und anderen Alkoholen. — Öle aus Fetthefe. — Fettsäureanhydride und Fettsäuren.

Streng genommen sind schon die gehärteten Öle synthetische Öle, da die Umwandlung der Ölsäure in Stearinsäure chemisch einen Aufbau bedeutet. Die Härtung ist aber einerseits eine Synthese, die sich nur auf einen sehr kleinen Teil des Fettmoleküls erstreckt, andererseits sind die gehärteten Öle bereits weitgehend Allgemeingut der Nahrungsmittelindustrie geworden, so daß es wohl gerechtfertigt ist, dieselben in einem gesonderten Kapitel zu behandeln.

In diesem Abschnitt soll dagegen von solchen Synthesen die Rede sein, bei welchen ein erheblicher Teil des Fettmoleküls synthetisiert wird. Bekanntlich entstehen bei der Raffination der Öle (z. B. Baumwollsamenöl, Cocosnußöl, Palmkernöl, Palmöl) als Abfall große Mengen von Fettsäuregemischen, die zudem noch stets erhebliche Mengen an unverändertem Neutralöl (bis zu 50 Proz.) enthalten. Diese Fettsäuren, nebst dem wertvollen Neutralöl gehen in die Seifenindustrie, finden also eine Verwertung, die der Verwertung als Speiseöle gegenüber als wirtschaftlich minderwertig bezeichnet werden muß. Es lag nun der Gedanke nahe, diese Fettsäuren durch Anlagerung von Glycerin oder anderen Alkoholen in brauchbare Speiseöle umzuwandeln, zumal man dadurch gleichzeitig das enthaltene wertvolle Neutralöl rettete. Ferner der Gedanke, die Fettsäuren nicht erst aus dem Rohöl zu entfernen, sondern die Umwandlung in dem umgebenden Neutralöl vorzunehmen. Versuche, die Fettsäuren mit Glycerin zu verestern, gelangen zwar, lieferten aber sehr schlechte Ausbeuten. Die technische Durchführbarkeit scheiterte zudem an dem hohen Preis des Glycerins. Es ist aber nicht einzusehen, warum die technische Durchführung nicht doch eines Tages möglich sein sollte, wenn es nämlich gelingt, die Ausbeute zu verbessern und besonders, wenn es möglich sein sollte, das Glycerin wesentlich billiger (etwa durch gärungschemische Verfahren) herzustellen. Etwas günstiger liegen die Verhältnisse bei einem dem Glycerin ähnlichen Alkohol, dem Glykol, nachdem man ein Verfahren zur billigen Herstellung von Glykol gefunden hat. Es sind bereits Patente[1] auf die Herstellung von Fettsäureglykolestern erteilt, und es ist bereits festgestellt worden, daß die Glykolester ebensogut verdaulich sind wie die Glycerinester und sehr wohl als Speiseöle verwendbar sind.

Als während des Krieges einerseits der Fettmangel, andererseits der Bedarf an Glycerin für die Herstellung von Sprengstoffen immer größer wurden, stellten die Bremen-Besigheimer Ölfabriken in den Jahren 1917 und 1918 auf Veranlassung von *H. H. Franck* größere Mengen von Fettsäureglykolestern (Esteröl) her. Das Öl wurde bei der Margarinefabrikation dem Fettansatz in einer Höhe von 2 bis 10 Proz. zugesetzt und ließ sich so anstandslos auf eine einwandfreie Margarine verarbeiten. *Franck*[2] stellte fest,

---

[1] *H. Schlinck & Cie.*, D. R. P. 315 222 v. 11. Juni 1916 ab.

[2] Chemiker-Ztg. 1920, S. 743.

daß diese Esteröle, wenn sie einen gewissen Prozentsatz (50 Proz.) der Gesamtfettnahrung nicht überschreiten, bis zu 90 Proz. verdaut werden und somit als Streckungsmittel für die natürlichen Fette brauchbar sind. Die Glykolester höherer Fettsäuren stellen ziemlich dickflüssige Öle bzw. harte Fette dar, die in Geruch, Geschmack und Aussehen von den entsprechenden Glycerinestern nicht zu unterscheiden sind.

Ebenfalls auf Vorschlag von *H. H. Franck* wurden während des Krieges erhebliche Mengen von Fettsäuren mit dem gewöhnlichen Alkohol, dem Äthylalkohol, verestert und als Speiseöl verwendet. Diese Esteröle sind wesentlich dünnflüssiger als die entsprechenden Glykolester; ihre Wasserbindefähigkeit daher geringer, und die Verarbeitung in der Margarineindustrie bereitete anfangs große Schwierigkeiten. Auch wurde darüber geklagt, daß die damit hergestellte Margarine wenig haltbar sei und leicht einen unangenehmen, esterartigen Geruch annehme.

Über die Verwendung der Esteröle in der Margarineindustrie während des Krieges sind naturgemäß nur wenige Nachrichten in die Öffentlichkeit gelangt, und nach dem Kriege ist die Verwendung nicht fortgesetzt worden. Wenn man aber bedenkt, daß die Versuche unter den schwierigen Verhältnissen des Krieges vorgenommen wurden, und daß das verwendete Ausgangsmaterial sicher nicht das beste gewesen ist, so sind die Erfolge recht beachtenswert. Wenn der Fettmangel der Welt, und der Zwang, neue Fettquellen zu erschließen, weiter in demselben Maße zunehmen wie in den letzten 30 Jahren, so wird man unzweifelhaft auf diese Versuche zurückgreifen.

Es ist seit längerer Zeit bekannt, daß ältere Kulturen von Mikroorganismen, z. B. von Bierhefe, auf zuckerhaltigen Nährböden fettreiche Zellen zeigen, daß diese Organismen also den Zucker nicht durch alkoholische Gärung in Alkohol und Kohlensäure aufspalten, sondern unter Fettbildung zum Körperaufbau benutzen. Auf diese Erscheinung griff *P. Lindner*[1] im Jahre 1915 auf Anregung von *Dammer* und *Holde* zurück, die darauf in Anbetracht der sich schon damals stark bemerkbar machenden Fettnot eine biologische Fettgewinnungsmethode aufbauen wollten. Durch systematisches Studium der in Frage kommenden Mikroorganismen und ihrer Lebensbedingungen gelang es bald, ein Verfahren auszuarbeiten, das technisch aussichtsvoll erschien. Durch den Mangel an geeignetem zuckerhaltigem Material, an Maschinen, Apparaten und Metallen, aber auch wohl durch das starre Bewirtschaftungssystem für Fette und Öle durch den Reichsausschuß, der das Verfügungsrecht über die gegebenenfalls anfallenden Fettmengen in Anspruch nahm und somit die private Initiative ausschloß, blieb die technische Ausführung des Verfahrens in den Anfangsstadien stecken. Das Problem der biologischen Fettgewinnung verlor naturgemäß nach Beendigung des Krieges an Interesse; aber auch dieses Problem wird zweifellos mit der zunehmenden Fettnot Deutschlands und dessen wachsender Abhängigkeit im Fettbezug vom Ausland eines Tages weiter bearbeitet werden.

---

[1] Zeitschr. f. angew. Chem. Bd. **35**, S. 110—114. 1922.

In neuester Zeit, vor etwa 6 Jahren, hat *Cremer* auf Veranlassung von *Holde*[1] festgestellt, daß die Fettsäureanhydride, d. h. Körper, die durch Vereinigung zweier Fettsäuremoleküle unter Austritt von Wasser entstehen, in ihren Eigenschaften, wie Geschmack, Geruch, Konsistenz usw., den natürlichen Fetten außerordentlich ähnlich sind und zudem die gleiche Verdaulichkeit besitzen. Der Schmelzpunkt liegt im allgemeinen höher als derjenige der Glyceride, was bei dem Mangel an festen Fetten gegenüber den flüssigen Ölen besonders vorteilhaft ist. Die Fettsäureanhydride werden hergestellt durch die Einwirkung wasserentziehender Mittel auf die Fettsäuren; als solche Mittel werden meist Phosgen und Essigsäureanhydrid verwendet. Die Ausbeuten der Verfahren sind zufriedenstellend, doch scheitert vorläufig die technische Durchführbarkeit an den hohen Kosten. Auch zeigen die Fettsäureanhydride vorläufig noch eine zu geringe Haltbarkeit. Diese ist hauptsächlich darauf zurückzuführen, daß es schwierig ist, die letzten Reste unveränderter Fettsäure zu entfernen. Durch die üblichen Raffinationsverfahren mit Alkalien ist die Bindung der freien Fettsäuren nicht durchzuführen, da auch die Fettsäureanhydride durch Alkalien leicht in Fettsäuren übergeführt werden.

Neuerdings ist es gelungen, aus Paraffin, also letzten Endes aus der Kohle, durch Oxydation oder mittels der *Grignard*schen Reaktion höhere Fettsäuren herzustellen, die den Fettsäuren der natürlichen Fette sehr ähnlich sind. Diese Fettsäuren enthalten aber stets noch geringe Beimengungen von Fremdkörpern, die ihnen einen Geschmack und Geruch verleihen, welcher sie zur Verwendung als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Speiseölen unbrauchbar macht.

Wir sehen, daß alle diese synthetischen Öle, mit Ausnahme der Esteröle, bislang keine Verwendung als Speiseöle und daher auch als Margarinerohstoffe gefunden haben. Wie bereits oben erwähnt, ist der Fettmangel der Welt seit etwa 30 Jahren im steten Steigen begriffen und wird sicherlich weiter steigen. Diesem Mangel ist man bislang mit Erfolg durch die Erschließung neuer, natürlicher Fettquellen und durch den Ausbau der Raffinationsverfahren begegnet. Das Erschließen neuer natürlicher Fettquellen wird eines Tages unmöglich werden, und man kann überzeugt sein, daß dann auf die beschriebenen synthetischen Verfahren zurückgegriffen werden muß, und daß die nach diesen Verfahren hergestellten künstlichen Öle noch eine große Zukunft als Speiseöle und als Rohstoffe für die Margarineindustrie haben werden. Derartige Entwicklungen erfolgen meist schneller, als man anzunehmen geneigt ist; ein Beispiel dafür sind die gehärteten Öle. Wer hätte vor 20 Jahren daran gedacht, daß man Tran eines Tages als Speiseöl verwenden würde! Warum sollte es nicht möglich sein, in absehbarer Zeit aus den Fettsäuren des Paraffins ein brauchbares Speiseöl zu machen? Das wäre noch besonders bedeutungsvoll, weil die natürlichen Öle und Fette fast ausschließlich ausländische Erzeugnisse, das Paraffin dagegen ein inländisches Produkt ist.

[1] Ber. Bd. **53**, S. 1889.

Kapitel 2.

Die Prüfung der Margarinerohstoffe.

Für die Margarineindustrie kommen nur die besten Rohstoffe in Frage. Nur durch ihre Verwendung gelingt es, ein einwandfreies Endprodukt zu erzielen. Im allgemeinen sollen die Rohstoffe möglichst geschmacklos, geruchlos, säurefrei und farblos sein. Einen spezifischen Geruch, Geschmack und Farbe in der Margarine hervorzurufen, ist nicht Aufgabe der Rohstoffe, sondern einerseits der Milch, andererseits einer absichtlich hinzugefügten Farbe.

Aber nicht nur mit der Zunge und dem Auge müssen die Margarinerohstoffe auf das sorgfältigste geprüft werden. Es ist vielmehr in manchen Fällen erforderlich, daß sie auch nach exakten physikalischen und chemischen Methoden untersucht werden, damit über die Reinheit und Unverfälschtheit absolute Sicherheit herrscht.

Bei der Besprechung der einzelnen Öle und Fette sind bereits die sog. spezifischen Reaktionen angeführt, d. h. diejenigen Reaktionen, die für die einzelnen Öle und Fette eigentümlich sind und es gestatten, diese Öle qualitativ voneinander zu unterscheiden und Mischungen oder Verfälschungen miteinander nachzuweisen. Abgesehen davon, daß spezifische Reaktionen nur für eine beschränkte Anzahl Öle und Fette existieren, sind diese Reaktionen nicht ausreichend, um sich ein klares Bild von deren Beschaffenheit zu machen; hierzu sind vielmehr quantitative physikalische und chemische Untersuchungen, die Feststellung der sog. Fettkonstanten, erforderlich. Unter diesen Fettkonstanten, deren es eine große Reihe gibt, sind jedoch in dem folgenden Abschnitt nur diejenigen berücksichtigt, die für die Beurteilung derjenigen Öle und Fette Bedeutung haben, die tatsächlich in der Margarineindustrie als Rohstoffe Verwendung finden; es sind dieses:

a) physikalische Untersuchungsmethoden:

1. Schmelzpunkt,
2. Erstarrungspunkt,
3. Lichtbrechungsvermögen;

b) chemische Untersuchungsmethoden:

1. Säurezahl,
2. Verseifungszahl,
3. *Reichert-Meissl*-Zahl,
4. Jodzahl,
5. Unterscheidung von Tier- und Pflanzenfetten,
6. Bestimmung des Unverseifbaren,
7. Nachweis von Seife,
8. Nachweis von Wasser.

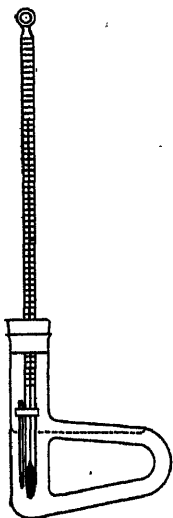
a) Physikalische Untersuchungsmethoden.

1. Schmelzpunkt.

Während in der allgemeinen chemischen Analyse, hauptsächlich der organischen Verbindungen, die Bestimmung des Schmelzpunktes eine außerordentliche Rolle als bestes Kriterium der Reinheit spielt, ist das bei der Analyse der Fette und Öle nur beschränkt der Fall. Das hat seinen Grund in dem eigentümlichen Verhalten der Öle und Fette beim Schmelzen, indem dasselbe nicht plötzlich, sondern allmählich geschieht. Die Fette sind bekanntlich keine einheitlichen Körper, sondern Gemische verschiedener, naturgemäß also auch bei verschiedenen Temperaturen schmelzender Körper. Man

muß sich daher damit begnügen, zwei Stadien des Schmelzvorganges, den Anfang (Erweichen) und das Ende (klares Schmelzen) festzustellen.

Fig. 1.

Zur Ausführung schmilzt man eine möglichst große Probe, mindestens mehrere Gramm, bringt sie unter Rühren zum Erstarren und läßt einen Tag stehen (weil der Schmelzpunkt von frisch erstarrtem Fett niedriger ist als der normale). Man nimmt nunmehr eine an dem einen Ende zugeschmolzene, nicht zu enge Glaskapillare und bringt in diese etwas von dem zu untersuchenden Fett, indem man das offene Ende mehrmals in die Fettmasse einbohrt und den jedesmal dabei in die Kapillare gelangenden kleinen Fettpfropfen mit einem fein ausgezogenen Glasstab in das geschlossene Ende hinabstößt.

Die Kapillare wird dann mit dem geschlossenen Ende nach unten mit einem Gummiring so an einem genauen Thermometer befestigt, daß sich die Fettprobe neben der Mitte der Quecksilberkugel befindet, und beides zusammen in einem Bad von Wasser oder Schwefelsäure langsam erwärmt. Dabei beobachtet man die Kapillare durch eine Lupe und stellt den Punkt des Erweichens und des klaren Schmelzens fest. Als Bad verwendet man zweckmäßig ein Gefäß nach Fig. 1, da diese Form eine gute und schnelle Durchmischung des Bades beim Erwärmen gewährleistet.

2. Erstarrungspunkt.

Beim Erstarren von geschmolzenen Fetten wird eine nicht unerhebliche Menge latenter Schmelzwärme frei; die Temperatur eines erstarrenden Fettes ist demnach eine gewisse Zeit konstant oder steigt sogar beim Erstarren. Aus diesem Grunde kann man den Erstarrungspunkt wesentlich genauer feststellen als den Schmelzpunkt. Noch deutlicher tritt diese Erscheinung bei den aus den Fetten abgeschiedenen freien Fettsäuren hervor, weshalb man meist deren Erstarrungspunkt als maßgebend betrachtet. Gegenwärtig sind vier verschiedene Methoden im Gebrauch, die von *Dalican*, *Wolfbauer*, *Finkener* und *Shukoff* angegeben wurden. Das *Wolfbauer*sche Verfahren wird nur in Österreich angewendet, das von *Finkener* nur für zolltechnische Untersuchungen in Deutschland und dasjenige von *Shukoff* fast ausschließlich in

Rußland. Das Verfahren von *Dalican* ist von der internat
kommission in London 1909 als Einheitsverfahren anger
demgemäß wollen wir uns auf die Beschreibung dieses Verfahre

Alle Verfahren sind an die Verwendung ganz bestimmter M
bestimmter Gefäße gebunden, um die Wärmeverluste durch
Strahlung möglichst gleichmäßig zu gestalten und so zu vergleic
rultaten zu gelangen.

50 g Fett werden durch Erhitzen mit 40 ccm Kalilauge vom spez. Gewicht 1,4 und 40 ccm 96 proz. Alkohol in einem *Erlenmeyer*kolben am Rückflußkühler unter häufigem Umschwenken verseift, und die dicke, klare Seife in 1 l Wasser aufgelöst. Diese Lösung wird zum Verjagen des Alkohols in einer weiten Porzellanschale unter zeitweiligem Ersatz des verdampften Wassers auf freier Flamme erhitzt. Die Seifenlösung wird nunmehr mit verdünnter Schwefelsäure gespalten, und das Gemisch solange auf dem Wasserbade erwärmt, bis die Fettsäuren sich als klare Ölschicht abgesetzt haben. Die Unterlauge wird mit einem Heber abgezogen und die Fettsäuren solange mit heißem Wasser gewaschen, bis dasselbe keine Mineralsäure mehr enthält. (Prüfung mit Methylorange.) Die wiederum klar abgesetzten Fettsäuren werden scharf abgezogen und im Heißwassertrichter durch ein trockenes Faltenfilter filtriert. Von den so vorbereiteten Fettsäuren werden in ein 16 cm langes und 3,5 cm weites Reagensrohr so viel gegeben, daß das Rohr bis etwas über die Hälfte damit angefüllt ist. Das Rohr wird nun mittels eines durchbohrten Korkstopfens in eine 10 cm weite und 13 cm hohe Pulverflasche eingesetzt und in die Fettsäuren ein Thermometer so eingesenkt, daß die Kugel sich in der Mitte der Masse befindet (siehe Fig. 2). Das Thermometer hat eine Teilung von 10 bis 60° in Zehntelgraden; die Marke 10° liegt 3 bis 4 cm über der 3 cm langen und 6 mm dicken Quecksilberkugel. Dann wird langsam erkalten gelassen und in dem Augenblick, wo sich am Boden die ersten Fettsäurekrystalle zeigen, mit dem Thermometer umgerührt, und zwar erst dreimal von rechts nach links, dann dreimal in entgegengesetzter Richtung. Hierauf wird rasch mit dem Thermometer weitergerührt, wobei ein Berühren der Gefäßwand zu vermeiden ist. Dadurch wird eine gleichmäßige Verteilung der ersten Fettsäurekrystalle in der Masse, und somit ein gleichmäßiges Erstarren der ganzen Masse erreicht. Sobald sich die entstehende Trübung gleichmäßig durch die Masse verteilt hat, beginnt man das Thermometer in Abständen von 2 Minuten abzulesen und notiert die einzelnen Ablesungen. Anfangs fällt die Temperatur, beginnt dann plötzlich zu steigen und erreicht ein Maximum, auf dem sie einige Zeit konstant bleibt und dann wieder fällt. Dieses Maximum ist der Erstarrungspunkt.

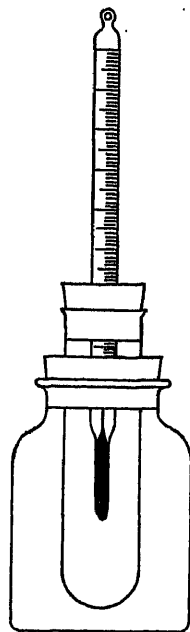



Fig. 2.

3. Lichtbrechungsvermögen.

Die Feststellung des Lichtbrechungsvermögens spielt bei der Beurteilung der Margarinerohstoffe nur eine untergeordnete Rolle; sie dient meistens nur zur Prüfung des Butterfettes und des Schweineschmalzes. Sie vermag aber auch bei der Beurteilung anderer Fette und Öle wertvolle Hinweise zu liefern; sie kann außerdem sehr schnell und genau und mit wenig Substanz vorgenommen werden und bildet so eine leicht auszuführende Vorprobe.

Für die Bestimmung des Lichtbrechungsvermögens sind eine ganze Reihe von Apparaten vorgeschlagen worden; in neuerer Zeit wird aber fast ausschließlich das *Zeiss*sche Butterrefraktometer, von der Firma Carl Zeiss in Jena, angewendet. Der Hauptbestandteil des Apparates sind zwei in je einen Metallhohlkörper eingelassene Prismen A und B, deren eine Grundfläche frei liegt (Fig. 3). Die beiden Hohlkörper sind so durch ein Scharnier *C* verbunden, daß sie mitsamt den Prismen auseinandergeklappt und so zusammengelegt werden können, daß die freiliegenden Grundflächen der Prismen dicht aufeinander liegen. Die Metallhohlkörper haben den Zweck, eine Heizung der Prismen zu ermöglichen, damit das auf den Prismenflächen befindliche flüssige Fett nicht erstarrt und gleichzeitig eine bestimmte, meßbare Temperatur erhält. In den feststehenden Hohlkörper *A* ist ein Thermometer *D* so eingeführt, daß seine Kugel vollständig von dem Heizmittel (Wasser) umspült wird. Durch die Stutzen *E* und einen Verbindungsschlauch kann man einen Heizwasserstrom durch beide Hohlkörper schicken. Zur Beobachtung der Prismen und einer direkt auf dem einen Prisma (*B*) angebrachten Skala dient ein verstellbares Fernrohr *F*. Ein Spiegel *G* dient zur Beleuchtung der Prismen und der Skala. Prismen nebst Fernrohr sind auf einem Fuß um eine horizontale Achse drehbar.

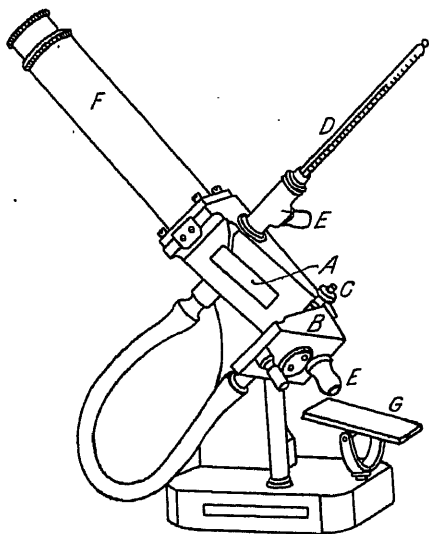



Fig. 3.

Zur Erzeugung des erforderlichen Heizwassers bedient man sich zweckmäßig der ebenfalls von der Firma Carl Zeiss, Jena, hergestellten Heizvorrichtung nebst Druckregulator (Fig. 4). Das Wasser der Leitung fließt zuerst in das Gefäß *A*, das einen Überlauf *B* hat und daher aus dem Ausfluß *C* einen Wasserstrom von konstantem Druck entsendet. Dann fließt das Wasser durch den Schlauch *D* und den Doppelwegehahn *E* in das Heizgefäß *F*. Das Heizgefäß hat eine durch einen Thermoregulator *T* geregelte Gasheizung *G* und trägt ein Thermometer *H*. Aus dem Heizgefäß gelangt das auf konstante Temperatur erhitzte Heizwasser durch den Schlauch *J* und den Doppelwege-

hahn E in das Refraktometer K und von da in das wiederum mit einem Überlauf L versehene Endgefäß M; dieses hat den Zweck, einen konstanten Gegendruck gegen den konstanten Überdruck des Gefäßes A zu erzeugen. Durch die konstante Druckdifferenz zwischen den beiden Gefäßen A und M wird eine absolut gleichmäßige Strömungsgeschwindigkeit des Heizwassers und damit eine konstante Temperatur desselben und der Prismen gewährleistet.

Zur Ausführung der Bestimmung regelt man die Temperatur des Heizwassers möglichst auf 40°, klappt die Prismen auseinander, stellt Fern-

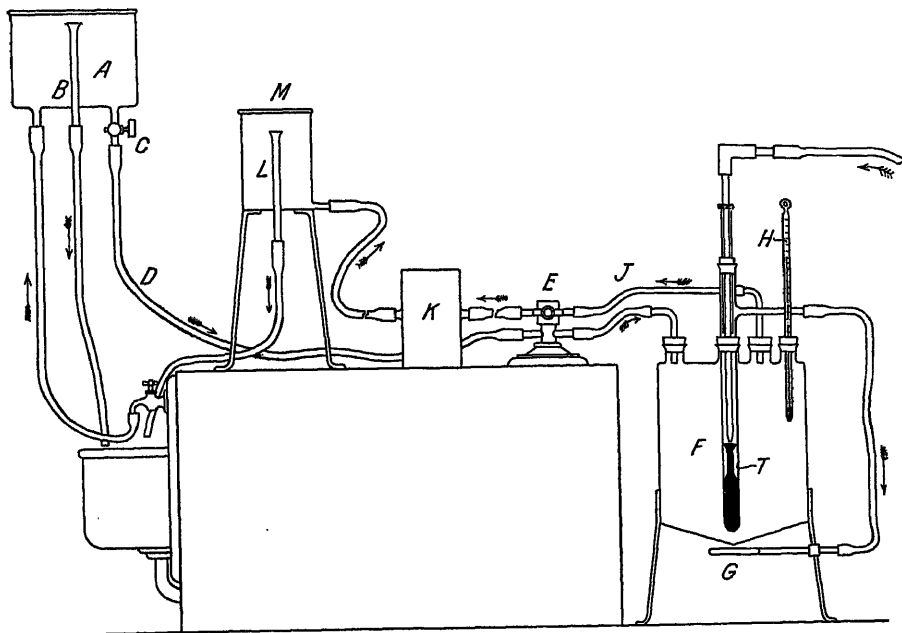



Fig. 4.

rohr nebst Prismen so, daß das Prisma B möglichst horizontal liegt, bringt auf das Prisma B drei Tropfen des zu untersuchenden Öles oder geschmolzenen Fettes mit einem Glasstab auf, verteilt dasselbe mit dem Glasstab auf die ganze Prismenfläche und klappt die Prismen wieder zusammen. Dann stellt man den Beleuchtungsspiegel so, daß die Grenzlinie zwischen dem hellen und dem dunklen Teile des Gesichtsfeldes deutlich sichtbar ist und stellt das Fernrohr scharf auf die Skala ein. Nach 3 Minuten liest man dann die Lage der Grenzlinie ab, wobei Bruchteile zu schätzen sind, und sofort darauf auch das Thermometer. Die Skala zeigt die Refraktometerzahl auf 40° bezogen; für je einen Grad, den das Thermometer über 40° zeigt, sind 0,55 Teilstriche dem Resultat zuzuzählen, für je einen Grad unter 40° sind 0,55 zu kürzen.

b) Chemische Untersuchungsmethoden.

1. Säurezahl.

Die Säurezahl gibt an, wieviel Milligramm Kaliumhydroxyd zur Sättigung der in 1 g Öl oder Fett enthaltenen freien Fettsäuren erforderlich sind.

Bei der Beurteilung der Margarinerohstoffe spielt die Säurezahl eine hervorragende Rolle. Es ist im Anfang dieses Kapitels gesagt worden, daß die Margarinerohstoffe möglichst frei von freien Fettsäuren sein sollen. Ganz besonders gilt das von den heute in so ausgiebigem Maße verwendeten festen Pflanzenfetten, wie Cocosöl, Palmkernöl und Palmöl; ebenso von den gehärteten Ölen und Fetten. Diese Öle und Fette büßen durch einen wesentlichen Säuregehalt ganz erheblich an Geschmack und besonders an Haltbarkeit ein. Da diese Öle und Fette meistens raffiniert sind, bildet die Säurezahl auch einen sehr wertvollen Maßstab für die Sorgfältigkeit der Raffination.

Zur Bestimmung der Säurezahl werden 10 g Öl oder geschmolzenes Fett in ca. 150 ccm eines vorher genau neutralisierten Gemisches von 4 Teilen Äther und 1 Tl. 96 proz. Alkohol durch heftiges Umschwenken (Schlierenbildung!) gelöst und nach Zusatz von einigen Tropfen einer 1 proz. alkoholischen Lösung von Phenolphthalein als Indicator mit $^n/_{10}$ alkoholischer Kalilauge bis zur bleibenden Rosafärbung titriert. Da 1 ccm $^n/_{10}$ Kalilauge = 5,616 mg Kaliumhydroxyd entsprechen und 10 g Öl angewendet wurden, entspricht jeder verbrauchte ccm $^n/_{10}$ Kalilauge einer Säurezahl von 0,5616.

Beispiel: 10 g raffiniertes Cocosöl verbrauchen 0,25 ccm $^n/_{10}$ Kalilauge. Säurezahl = 0,5616 · 0,25 = 0,14.

Außer als Säurezahl wird häufig der Gehalt an freien Fettsäuren in Prozenten Schwefelsäureanhydrid oder Ölsäure angegeben. Neuerdings auch in Prozenten derjenigen Säure, die den Hauptbestandteil des betreffenden Öles oder Fettes ausmacht. Besonders ist dieses der Fall bei Cocosöl, und die Angabe, daß ein Öl 0,3 Proz. freie Säure enthält, bedeutet meistens, daß diese freie Säure als Laurinsäure, der Hauptsäure des Cocosöles, gerechnet ist.

Beispiel: das oben angeführte raffinierte Cocosöl mit einem Verbrauch von 0,25 ccm $^n/_{10}$ Kalilauge auf 10 g. Das ergibt für 100 g einen Verbrauch von 2,5 ccm. Nun entsprechen 56,16 g Kaliumhydroxyd = 200 g Laurinsäure. 2,5 ccm $^n/_{10}$ Kalilauge enthalten 0,014 g KOH = 0,05 g Laurinsäure; das Öl enthält demnach 0,05 Proz. freie Laurinsäure.

2. Verseifungszahl.

Die Verseifungszahl gibt an, wieviel Milligramm Kaliumhydroxyd zur vollständigen Verseifung von 1 g Öl erforderlich sind; d. i. die zur Verseifung des Öles notwendige Menge Kaliumhydroxyd in Zehntelprozenten.

Die Verseifungszahl der Öle und Fette ist sehr verschieden; sie schwankt zwischen etwa 170 und 290. Man kann zwanglos drei Gruppen von Fetten unterscheiden.

1. Verseifungszahl 170 bis 180, meist um 175 (Rübölgruppe, Ricinusöl, Traubenkernöl),

2. Verseifungszahl etwa 193. Diese Gruppe umfaßt die große Mehrzahl der Öle und Fette,

3. Verseifungszahl 205 bis 290 (Butterfett, einzelne Trane, Cocosnußölgruppe).

In der Beurteilung der Margarinerohstoffe spielt die Verseifungszahl insofern eine Rolle, als es durch sie gelingt, die heute so außerordentlich wichtigen Öle der Cocosölgruppe (Cocosöl, Palmkernöl und Babassuöl) nachzuweisen, zumal es spezifische Reaktionen für diese Öle nicht gibt.

Ausführung der Bestimmung:

Erforderliche Lösungen:

1. eine ca. $^n/_2$ Salzsäure, deren Titer sehr genau auf Kaliumhydroxyd eingestellt ist,

2. eine ca. $^n/_2$ alkoholische Kalilauge.

Die Bereitung dieser Kalilauge erfordert große Sorgfalt, da davon die Haltbarkeit abhängig ist. Der zum Auflösen des Kaliumhydroxyds verwendete Alkohol soll möglichst frei von Verunreinigungen sein; war er genügend rein, so verfärbt sich die Lösung selbst bei monatelangem Stehen nur wenig; sie wird höchstens weingelb. Es empfiehlt sich, den Handelsalkohol (fuselfreien!) vorher über Kaliumhydroxyd zu destillieren oder nach der bekannten Methode von *Waller*[1] zu reinigen. Zur Bereitung der Lauge kocht man 30 g aus Alkohol gereinigtes, gut zerkleinertes Kaliumhydroxyd mit 1000 ccm des gereinigten Alkohols am Rückflußkühler bis zur völligen Auflösung, läßt einen Tag stehen und filtriert die Lösung in eine Flasche, in die man mit Hilfe eines Gummistopfens eine 25 ccm-Pipette einsetzen kann, die oben mit einem kurzen Gummischlauch nebst Quetschhahn verschlossen ist. Die Flasche wird mit eingesetzter Pipette an einem Ort von gleichmäßig warmer Temperatur aufgestellt.

2 bis 2,25 g (von Ölen, die flüchtige Fettsäuren enthalten, 1,5 bis 2 g) des zu untersuchenden Öles werden in einem etwa 250 ccm fassenden *Erlenmeyer*kolben aus alkalibeständigem Glas abgewogen und vermittels der in die Vorratsflasche eingesetzten Pipette mit 25 ccm der alkoholischen Kalilauge versetzt. Hierbei ist darauf zu achten, daß man bei allen Bestimmungen die Pipette stets in der gleichen Weise entleert, was zweckmäßig dadurch erreicht wird, daß man stets die gleiche Anzahl Tropfen nachlaufen läßt. Zu dem Gemisch gibt man einige Siedesteine und erhitzt es ca. $^1/_2$ Stunde lang am Rückflußkühler zum lebhaften Sieden. Gleichzeitig setzt man einen blinden Versuch, d. h. ohne Öl, in genau derselben Weise an. Der blinde Versuch ist erforderlich, um den Einfluß der Veränderlichkeit der Lauge und der Alkalilöslichkeit des Glases auszuschalten. Beide Lösungen werden dann heiß, mit Phenolphthalein als Indicator, mit der ca. $^n/_2$ Salszäure titriert. Die Differenz des Säureverbrauches der beiden Versuche entspricht der zur Verseifung des Öles erforderlichen Menge Kalihydrat. Durch Division dieser Zahl durch die Einwage erhält man die Verseifungszahl.

---

[1] Chem. Ztg. Rep. **14**, 1890, S. 23.

Beispiel: 2,0357 g Öl wurden in der angegebenen Weise mit 25 ccm Lauge verseift. Es wurde festgestellt, daß 25 ccm Lauge = 22,96 ccm der Salzsäure verbrauchen. Beim Titrieren der beiden Versuche wurde ferner eine Differenz des Säureverbrauches von 7,85 ccm festgestellt: mithin wurde eine 22,96—7,85 = 15,1 ccm Salzsäure entsprechende Menge Kaliumhydroxyd zum Verseifen des Öles verbraucht. Es wurde ferner gefunden, daß 1 ccm der Salzsäure 28,3 mg Kaliumhydroxyd entsprechen; mithin 15,1 ccm = 427,33 mg Kaliumhydroxyd. Das ist der Verbrauch für die Einwage von 2,0357 g; für 1 g also 209,7 mg. Mithin ist die Verseifungszahl = 209,7.

3. Die Reichert-Meissl- und Polenske-Zahl.

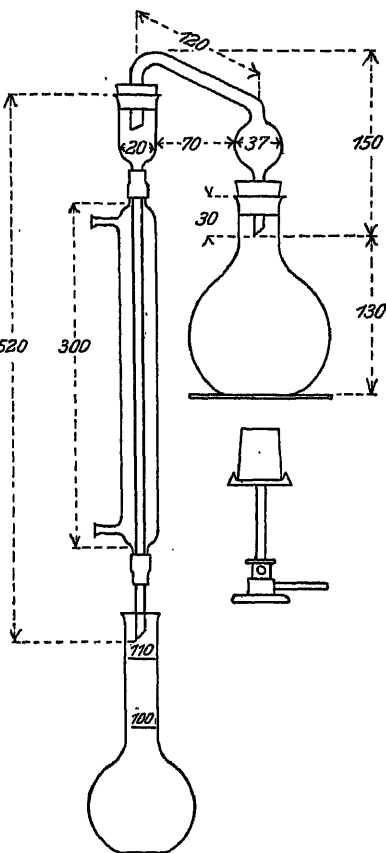
Die *Reichert-Meissl*-Zahl gibt die Anzahl ccm $^n/_{10}$ Lauge an, die zur Neutralisation der wasserlöslichen, flüchtigen Fettsäuren aus 5 g Öl erforderlich sind.

Fig. 5.

Die *Polenske*-Zahl gibt die Anzahl Kubikzentimeter $^n/_{10}$ Lauge an, die zur Neutralisation der wasserunlöslichen, flüchtigen Fettsäuren aus 5 g Öl erforderlich sind.

Im allgemeinen haben Fette mit hoher Verseifungszahl auch eine hohe *Reichert-Meissl*-Zahl; das bei der Verseifungszahl über die Bedeutung für die Beurteilung der Margarinerohstoffe Gesagte gilt demgemäß auch für die *Reichert-Meissl*-Zahl. Die Bedeutung der *Polenske*-Zahl ist wegen der hohen Werte in der Cocosölgruppe noch wesentlich größer.

Die Ausführung der Bestimmung beider Zahlen ist an die Benutzung eines Apparates von ganz bestimmten Abmessungen gebunden. Der Apparat ist ein gewöhnlicher Destillierapparat; seine Formen und Abmessungen sind aus Fig. 5 ersichtlich.

a) *Reichert-Meissl*-Zahl. 5 g Öl werden in den etwa 300 ccm fassenden Kolben des Apparates eingewogen und mit 2 g Natronlauge von 50 Proz. und 20 g Glycerin versetzt. Durch Erhitzen auf freier Flamme wird das Öl unter kräftigem Umschwenken verseift; die erfolgte Verseifung ist durch das völlige Klarwerden des Kolbeninhaltes erkennbar. Die Seife wird durch Zugabe von 90 ccm destillierten Wassers gelöst, die Lösung nach dem Anwärmen auf 50° mit 50 ccm verdünnter Schwefelsäure (25 ccm Schwefelsäure in 1 l Wasser)

und einigen Bimssteinkörnern versetzt und sofort in dem bereit gehaltenen Apparat der Destillation unterworfen.

Es werden 110 ccm abdestilliert. Das soll in 19 bis 21 Minuten erfolgen, und das abfließende Destillat soll eine Temperatur von 20 bis 23° haben. Sobald das Destillat die Marke 110 erreicht hat, wird der Maßkolben vom Kühler entfernt, sofort durch einen 25 ccm-Meßzylinder ersetzt und die Flamme gelöscht.

Der Maßkolben wird, ohne den Inhalt durchzumischen, 10 Minuten lang in Wasser von 15° eingesenkt, und zwar so tief, daß sich die 110-Marke 3 cm unter der Kühlwasseroberfläche befindet. Nach Verlauf der ersten 5 Minuten werden die aufschwimmenden Fettsäuren durch sanftes Umschwenken im Wasser zum Haften an den Wandungen des Maßkolbens gebracht. Nach weiteren 5 Minuten wird der Kolben durch einen Schliffstopfen verschlossen, durch 4- bis 5maliges Umkehren, unter Vermeidung des Schüttelns, der Inhalt durchgemischt und durch ein glattes Filter in einen zweiten Maßkolben genau 100 ccm hineinfiltriert. Diese 100 ccm werden dann in dem Maßkolben unter Zusatz von Phenolphthalein mit $^{n}/_{10}$ Natronlauge titriert. Die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter mit 1,1 multipliziert (da von 110 ccm Destillat nur 100 titriert wurden) ergeben die *Reichert-Meissl*-Zahl.

b) *Polenske*-Zahl.

Um die wasserunlöslichen Fettsäuren zu bestimmen, spült man den Kühler des Apparates, den beim Abbruch der Destillation untergestellten Meßzylinder und den 110 ccm-Kolben dreimal mit je 15 ccm Wasser aus und wäscht mit diesem Spülwasser jedesmal die auf dem Filter verbliebenen wasserunlöslichen Fettsäuren. Das Spülen und Auswaschen bezweckt einerseits die Vereinigung sämtlicher an den Apparat- und Gefäßwänden haften gebliebenen wasserunlöslichen Fettsäuren auf dem Filter, andererseits die Entfernung der wasserlöslichen Fettsäuren. Die auf dem Filter vereinigten wasserunlöslichen Säuren werden nun durch dreimaliges Aufgießen von je 15 ccm neutralem 90 proz. Alkohol zur Lösung gebracht; hierbei ist zu beachten, daß man erst eine neue Portion Alkohol aufgießt, wenn die vorhergehende völlig abgeflossen ist. Das alkoholische Filtrat wird dann unter Zusatz von Phenolphthalein mit $^{n}/_{10}$ Natronlauge titriert. Die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter gibt die *Polenske*-Zahl an.

4. Jodzahl.

Die Jodzahl gibt an, wieviel Prozent Jod ein Öl aufzunehmen vermag. Sie bildet daher einen Maßstab für den Gehalt eines Öles an ungesättigten Fettsäuren. Für die Beurteilung der Margarinerohstoffe hatte die Jodzahl früher nur wenig Bedeutung. Seit der Einführung der gehärteten Öle und Fette jedoch hat sie eine größere Bedeutung erlangt, weil sie neben dem Schmelzpunkt ein Urteil über den Härtungsgrad dieser Rohstoffe zu geben vermag.

Die ursprünglich von *v. Hübl* angegebene Methode hat im Laufe der Jahre eine große Reihe von Veränderungen und Verbesserungen erfahren, die sich

auf Ersparung von Kosten, auf die Erreichung einer größeren Genauigkeit und Haltbarkeit der Lösungen und auf eine Zeitersparnis erstrecken. Da einerseits sich viele Angaben heute noch auf die alte *v. Hübl*sche Methode beziehen, und es andererseits schwierig ist, von den vielen neuen Methoden eine als die beste zu bezeichnen, werden nachfolgend die *v. Hübl*sche Methode und das modernste Verfahren, nämlich das von *K. Rosemund*, beschrieben.

Jodzahlbestimmung nach *v. Hübl*[1].

Erforderliche Lösungen:

1. Jodlösung: Es werden einerseits 25 g Jod, andererseits 30 g Quecksilberchlorid in je 500 ccm fuselfreiem 96 proz. Alkohol aufgelöst, letztere Lösung filtriert, und beide Lösungen vereinigt. Da sich der Titer dieser Lösung besonders im Anfang schnell ändert, darf sie erst nach 24 stündigem Stehen in Gebrauch genommen werden. Später ist die Veränderung des Titers weniger groß, doch muß der Titer vor Beginn einer Versuchsreihe stets neu eingestellt werden. Die Lösung ist im Dunkeln aufzubewahren.

2. Natriumthiosulfatlösung: Durch Auflösen von 24 g Natriumthiosulfat in 1 l Wasser. Der Titer dieser Lösung wird gegen Jod am besten nach *Volhard* folgendermaßen eingestellt.

3,8666 g mehrfach umkrystallisiertes Kaliumbichromat werden in einem Maßkolben in Wasser gelöst, und die Lösung auf 1 l aufgefüllt. 20 ccm dieser Lösung bringt man mit einer Pipette in eine Stöpselflasche, in der sich 10 ccm 10 proz. Jodkaliumlösung (jodatfrei!) und 5 ccm konz. Salzsäure befinden. Dabei werden genau 0,2 g Jod in Freiheit gesetzt, die dann mit der Natriumthiosulfatlösung titriert werden. Beim Titrieren wird die dunkelbraune Jodlösung allmählich heller. Wenn sie weingelb geworden ist, setzt man einige Tropfen Stärkelösung hinzu und titriert die nunmehr blaue Lösung bis eben zum Verschwinden der Blaufärbung weiter.

3. Jodkaliumlösung: Durch Auflösen von 100 g Jodkalium in 1 l Wasser.

4. Stärkelösung: Durch Erhitzen von etwa 1 g käuflicher „löslicher Stärke“ in 100 ccm Wasser.

Versuchsausführung:

Von festen Fetten werden etwa 0,5 g, von flüssigen Ölen etwa 0,2 g in einem mit Schliffstopfen versehenen, dünnwandigen *Erlenmeyer*kolben von etwa 300 ccm Inhalt direkt genau eingewogen, in 20 ccm Chloroform gelöst, und 25 ccm (bei trocknenden Ölen 30 ccm) Jodlösung mit der Pipette hinzugegeben. Dann wird kräftig umgeschüttelt und 24 Stunden im Dunkeln bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Gleichzeitig wird ein blinder Versuch, d. h. ohne Fett, in genau derselben Weise angesetzt. Nach dem Stehen muß die Lösung zum mindesten noch kräftig braun gefärbt sein; anderenfalls ist ein neuer Versuch mit mehr Jodlösung anzusetzen.

Zu beiden Versuchen gibt man darauf 20 ccm Jodkaliumlösung und 100 bis 150 ccm Wasser. Sollte sich dabei ein roter Niederschlag von Jod-

[1] *Dinglers* polytechn. Journ. 1884. S. 253, 281.

quecksilber ausscheiden, so entfernt man diesen durch einen weiteren Zusatz von etwas Jodkaliumlösung. In beiden Lösungen wird nun das verbrauchte Jod durch Titrieren des überschüssigen Jods mit Natriumthiosulfatlösung, unter Zusatz von etwas Stärkelösung am Ende der Titration, bestimmt. Der Unterschied des so ermittelten Jodgehaltes der fetthaltigen und fettfreien Lösung gibt die von der eingewogenen Fettmenge aufgenommene Menge Jod an; durch Umrechnung auf 100 g erhält man die Jodzahl.

Beispiel:

Einwage: 0,2064 g Öl;
Verwendete Jodlösung: 25 ccm,
Verbrauch für den blinden Versuch: 38,12 ccm Thiosulfatlösung
„ „ „ eigentlichen „ 24,60 „ „ .
Mithin entspricht das absorbierte Jod
der Differenz . . . . 13,52 „ „ ,
1 ccm Thiosulfatlösung entspricht = 0,01384 g Jod, mithin 13,5 ccm = 0,1871 g Jod.
Demnach beträgt die Jodzahl 100 · 0,1871 : 0,2064 = 90,65.

Jodzahlbestimmung nach *K. Rosenmund* und *W. Kuhnhenn*[1].

Diese Methode hat der alten *v. Hübl*schen gegenüber folgende Vorteile: Vermeidung jeglichen Jods (wird durch Brom ersetzt), größere Titerbeständigkeit der Lösung, kürzere Dauer der Reaktion.

Erforderliche Lösungen:

1. Pyridinsulfatdibromidlösung: 8 g Pyridin und 10 g konz. Schwefelsäure werden zunächst gesondert unter Kühlung in je 20 ccm chem.-reinem Eisessig gelöst, und diese Lösungen vorsichtig zusammengegossen. Zu dem Gemisch fügt man 8 g Brom, gelöst in 20 ccm Eisessig, und füllt mit Eisessig zu 1 l auf. Die Lösung ist etwa 0,1 normal.
2. eine $^{n}/_{10}$ arsenige Säure.

Titerstellung der Pyridinsulfatdibromidlösung.

20 ccm $^{n}/_{10}$ arsenige Säure läßt man aus der Bürette in einen Kolben fließen, dann wird mit ca. 10 ccm verdünnter Salzsäure angesäuert und mit 20 bis 30 ccm Wasser verdünnt. Der Kolbeninhalt wird nun mit einigen Tropfen einer wäßrigen Lösung von Methylorange deutlich rosa gefärbt und unter gutem Umschwenken des Kolbens über einer weißen Unterlage mit der zu bestimmenden Pyridinsulfatdibromidlösung, die man ebenfalls in eine Bürette gefüllt hat, vorsichtig auf farblos titriert.

Ausführung der Bestimmung:

Man wägt 0,1 bis 0,3 g des Öles oder geschmolzenen Fettes in einem trockenen Jodkolben mit eingeschliffenem Stopfen ein, löst in 10 ccm Chloro-

[1] Zeitschr. f. Untersuch. d. Nahrungs- u. Genußmittel Bd. **46**, S. 154.

form und gibt aus einer Bürette 20 bis 25 ccm der ca. $^n/_{10}$ Pyridinsulfatdibromidlösung hinzu. Sollte sich das Gemisch nach dem Umschwenken trüben, so versetzt man es noch mit einigen Kubikzentimetern chemisch reinem Eisessig. Nach Verlauf von 5 Minuten ist die Reaktion beendet. Unter vorsichtigem Öffnen des Jodkolbens verdünnt man seinen Inhalt mit 50 bis 60 ccm Wasser, schüttelt durch und läßt zu dem Bromüberschuß aus einer Bürette etwas mehr $^n/_{10}$ arsenige Säure hinzufließen, als zum Verschwinden der Bromfärbung erforderlich ist. Man versetzt nun die Lösung mit 2 bis 3 Tropfen einer wäßrigen Lösung von Methylorange. Verschwindet die Rosafärbung, so muß noch etwas $^n/_{10}$ arsenige Säure hinzugegeben und wiederum mit Methylorange gefärbt werden. Das rosa gefärbte Gemisch wird nun unter ruhigem Umschwenken des Kolbens mit der eingestellten ca. $^n/_{10}$ Pyridinsulfatdibromidlösung bis auf Farblosigkeit titriert.

Beispiel:

Einwage: 0,2152 g
Verwendete Pyridinsulfatdibromidlösung: 25 ccm
Verbrauch für den blinden Versuch: 28,50 ccm $^n/_{10}$ ars. Säure
„ „ „ eigentl. „ 16,16 ccm $^n/_{10}$ „ „
Mithin entspricht das absorbierte Br
der Differenz . . . . 12,34 ccm ars. S.
1 ccm $^n/_{10}$ ars. Säure = 0,0799 g Br; mithin 12,34 ccm = 0,10659 g Br.
Danach beträgt die Jodzahl = 100 · 0,10659 · 1,588 : 0,2152 = 78,66.

5. Unterscheidung von Tier- und Pflanzenölen.

Die Entscheidung darüber, ob ein Tierfett oder ein Pflanzenfett, oder ein Gemisch beider vorliegt, hat für die Beurteilung der Margarinerohstoffe keine große Bedeutung. Immerhin kann sie für die Feststellung von Verfälschungen von tierischen Fetten mit Pflanzenfetten insofern von Interesse sein, als Pflanzenfette im allgemeinen wesentlich billiger sind als Tierfette.

Die Prüfung beruht auf der Tatsache, daß alle Tierfette geringe Mengen (meist 0,1 bis 0,5 Proz.) Cholesterin, alle Pflanzenfette geringe Mengen Phytosterin (meist 0,1 bis 1,2 Proz.) enthalten. Diese Alkohole, noch besser deren Acetylverbindungen, unterscheiden sich durch ihren Schmelzpunkt.

Für die Ausführung der Prüfung sind mehrere Wege vorgeschlagen worden; wir wollen uns auf die Wiedergabe der neuesten Arbeitsweise, derjenigen mittels Digitonin nach *Marcusson* und *Schilling*[1], beschränken.

50 g Öl werden in einem durch ein Uhrglas bedeckten Kolben von etwa 500 ccm Inhalt mit 100 ccm alkoholischer Kalilauge (200 g Kaliumhydroxyd in 1 l 70proz. Alkohol) durch etwa $^1/_2$stündiges Erwärmen auf dem siedenden Wasserbad verseift, und die Seifenlösung mit dem gleichen Volumen Wasser und 50 ccm Salzsäure 25 Proz. versetzt. Man erhitzt nun auf dem Wasser-

[1] Chemiker-Ztg. 1913, S. 1001.

bad, bis sich die abgespaltenen Fettsäuren als klare Ölschicht auf der Unterlauge angesammelt haben, zieht die Unterlauge möglichst scharf ab und filtriert den Rest im Heißwassertrichter durch ein Filter aus dichtem Papier, das man zuvor halb mit heißem Wasser füllt. Nachdem die wäßrige Flüssigkeit abgelaufen ist, werden die auf dem Filter verbliebenen Fettsäuren durch ein trocknes Filter in ein Becherglas von 200 ccm Inhalt filtriert, auf 70° erwärmt und mit 25 ccm einer 1 proz. Lösung von Digitonin in Alkohol 96 Proz. versetzt. Das Digitonin (zu beziehen von der Firma E. Merck, Darmstadt) ist vor seiner erstmaligen Anwendung unter Verwendung eines Gemisches von 48 g Schweineschmalz und 2 g Baumwollsamenöl auf seine Wirksamkeit zu prüfen. Die Temperatur des Reaktionsgemisches ist unter häufigem Umrühren auf etwa 70° zu halten, wobei sich nach etwa einer Stunde das Digitonid krystallinisch ausgeschieden hat. Das noch heiße Gemisch von Fettsäuren und Digitonid wird mit 20 ccm Chloroform gemischt, der Niederschlag auf einer angewärmten Nutsche unverzüglich abgesaugt und mit warmem Chloroform und Äther ausgewaschem Der Rückstand wird auf dem Filter bei 100° getrocknet und zur völligen Entfernung der letzten Fettsäurereste in einer kleinen Schale nach dem Zerreiben nochmals mit Äther behandelt. Das so gereinigte Digitonid wird in einem Reagensglas mit aufgesetztem Steigrohr 10 Minuten lang mit etwa 3 bis 5 ccm Essigsäureanhydrid zum Sieden erhitzt, noch heiß mit dem vierfachen Volumen 50 proz. Alkohol versetzt und unter der Wasserleitung abgekühlt. Nach etwa 15 Minuten wird das ausgeschiedene Sterinacetat abgesaugt, mit 50 proz. Alkohol gewaschen, in wenig Äther gelöst, und diese Lösung in einer kleinen Schale zur Trockne verdampft. Der Trockenrückstand wird 3 bis 4 mal aus etwa 1 ccm Alkohol unter Verwendung einer Tonplatte umkrystallisiert. Von der dritten Krystallisation ab wird jedesmal der Schmelzpunkt bestimmt. Liegt er bei 117° (korr.) oder höher, so ist Phytosterin und somit Pflanzenfett anwesend; als Schmelzpunkt gilt das Ende des Schmelzens.

6. Bestimmung des Unverseifbaren.

Als Unverseifbares bezeichnet man denjenigen Anteil der Fette, der an sich in Wasser nicht löslich ist und auch durch Alkalien nicht in wasserlösliche Verbindungen übergeführt werden kann. Ein allen Ölen und Fetten eigentümlicher unverseifbarer Bestandteil sind die im vorigen Abschnitt beschriebenen Alkohole, das Cholesterin der tierischen und das Phytosterin der pflanzlichen Öle. Diese natürlichen Beimengungen fallen nicht unter den Begriff des Unverseifbaren (ebenso grobe mechanische Verunreinigungen wie Schmutz usw.), hierunter sind vielmehr willkürliche Beimengungen von Fremdkörpern, für die Margarinerohstoffe also Verfälschungen mit minderwertigen Füllstoffen zu verstehen. Diese sind bis auf wenige (z. B. Wachse, Paraffin) schon durch den Geschmack und Geruch zu erkennen.

Die Bestimmung des Unverseifbaren kann für die Beurteilung der Margarinerohstoffe noch insofern von Bedeutung sein, als sie die Anwesenheit

des allerdings in Deutschland wenig verwendeten Maisöles erkennen läßt; dieses Öl zeichnet sich durch einen abnorm hohen Gehalt an Unverseifbarem aus.

a) Qualitative Prüfung nach *Holde*.

0,2 g Öl (6 bis 8 Tropfen) werden in einem Reagensglas 5 Minuten mit 5 ccm $^n/_2$ alkoholischer Kalilauge gekocht. Bei Gegenwart unverseifbarer Stoffe zeigen sich in der Flüssigkeit oft schon unverseifte Öltropfen, oder dieselbe zeigt nach dem Verdünnen mit Wasser eine milchige Trübung. Die Zuverlässigkeit der Probe richtet sich nach der Art der unverseifbaren Anteile; am sichersten sind so Paraffin und hochsiedende Mineralöle nachweisbar.

b) Quantitative Bestimmung nach *Spitz* und *Hönig*[1].

Die Methode beruht darauf, daß die in Frage kommenden unverseifbaren Stoffe in Petroleumäther löslich sind, das verseifte Öl dagegen nicht.

10 g Öl werden durch einstündiges Kochen am Rückflußkühler mit 100 ccm $^n/_1$ alkoholischer Kalilauge verseift. Nach dem Erkalten versetzt man mit dem gleichen Volumen Wasser und schüttelt in einem Schütteltrichter mit kleinen Mengen leichtsiedenden Petroleumäthers (S. P. nicht über 80°) solange aus, bis eine Probe des Petroleumätherauszuges nach dem Ausschütteln mit wenig 50proz. Alkohol (zur Entfernung der Seife!) nach dem Verdampfen keinen nennenswerten Rückstand hinterläßt.

Die vereinigten Petroleumätherauszüge werden durch zweimaliges Aus-, schütteln mit je 20 ccm 50proz. Alkohol, dem etwas Alkali zugesetzt wird, von Seife befreit, die Hauptmenge des Petroleumäthers abdestilliert, der Rückstand in eine gewogene Porzellanschale gespült, bis zum völligen Verschwinden des Petroleumäthergeruches und bis zur Gewichtskonstanz erwärmt, und so das Unverseifbare bestimmt. Etwa vorhandene Wassertropfen müssen durch mehrmaliges Abdampfen mit einigen Kubikzentimetern Alkohol entfernt werden.

7. Nachweis von Seife.

Der Nachweis von Seife ist streng genommen ein Sonderfall des Nachweises von Unverseifbarem. Er ist aber nach den vorher beschriebenen Methoden naturgemäß nicht ausführbar.

Für die Beurteilung der Margarinerohstoffe ist der Nachweis von Seife sehr wichtig, weil heute die raffinierten Öle eine große Rolle spielen. Bei der Raffination werden die freien Fettsäuren meist durch Alkali unter Bildung von Seife entfernt; bei unsachgemäßem Arbeiten ist es leicht möglich, daß Seife im raffinierten Öl zurückbleibt. Da selbst kleine Seifenmengen die Haltbarkeit der Öle und der mit ihnen hergestellten Margarine erheblich beeinträchtigen, ist es unbedingt erforderlich, daß die Margarinerohstoffe völlig seifefrei sind.

[1] Zeitschr. f. angew. Chem. 1891, S. 565.

a) Qualitative Prüfung.

Größere Mengen Seife lassen sich dadurch nachweisen, daß man das Öl oder geschmolzene Fett mit etwa dem halben Volumen warmen Wassers (etwas wärmer als der Schmelzpunkt des Fettes) gut durchschüttelt und absitzen läßt. Bei Anwesenheit von erheblichen Mengen Seife zeigt das Wasser eine milchige Trübung.

Diese Probe versagt bei Anwesenheit von sehr wenig Seife, weil geringe Mengen Seife in warmem Wasser klar löslich sind. Um geringe Mengen Seife nachzuweisen, verascht man etwa 10 g Fett und prüft den Rückstand nach den üblichen analytischen Methoden auf Alkali und Erdalkalien; sind diese nachweisbar, so ist Seife vorhanden.

Knochenfett hat einen natürlichen Gehalt an Kalkseife; dieses Fett kommt aber als Margarinerohstoff nicht in Frage.

b) Quantitative Bestimmung nach *Holde*.

Die Methode beruht darauf, daß Seife durch Behandeln mit Mineralsäure in freie Fettsäure und Alkali gespalten wird. Bei Anwesenheit von Seife muß also der Gehalt an freier Säure nach dem Schütteln des Öles mit einer Mineralsäure und Auswaschen der Mineralsäure mit Wasser um einen dem Seifengehalt entsprechenden Betrag zunehmen.

10 g Öl werden in einem Scheidetrichter in 50 ccm Äther zur Lösung gebracht und mit einer kleinen Menge verdünnter Salzsäure gut durchgeschüttelt. Dann wird die Unterlauge, die noch stark sauer reagieren muß, abgezogen und die ätherische Lösung so lange mit kleinen Mengen dest. Wassers gewaschen, bis das Waschwasser salzsäurefrei ist. Dann wird in der Ätherlösung und in dem ursprünglichen Öl die Säurezahl bestimmt; der Unterschied der Säurezahlen gibt einen Maßstab für den Gehalt an Seife.

Aus der Differenz dieser beiden Säurezahlen kann man bei Kenntnis des mittleren Molekulargewichtes der Fettsäuren des Öles und der Art der Seifenbasis (letztere kann man nach S. 35, Qualitative Prüfung, durch Veraschen und Prüfen des Rückstandes ermitteln) den Seifengehalt errechnen.

Beispiel: raff. Cocosöl. Säurezahl des ursprünglichen Öles = 0,143, des mit Salzsäure behandelten Öles 1,23; Differenz 1,087. Mittleres Molekulargewicht der Cocosölfettsäuren = 200; Seifenbasis Natron; Molekulargewicht der Seife: 222. Mithin berechnet sich der Seifengehalt von 1 g Fett aus der Formel:

$$\underbrace{56{,}16}_{\text{Kaliumhydroxyd}} : \underbrace{222}_{\text{Seife}} = \underbrace{1{,}087}_{\text{Säurezahl}} : x$$

Daraus ergibt sich für 1 g = 0,0043 g; mithin der Gehalt an Seife = 0,43 Proz.

Bei Seifen, die Fettsäuren mit einem beträchtlichen Gehalt von wasserlöslichen Fettsäuren enthalten, liefert diese Methode etwas zu niedrige Werte, da die wasserlöslichen Fettsäuren durch das Ausschütteln mit Mineralsäuren und das Waschen mit Wasser verloren gehen.

8. Nachweis von Wasser.

Für den Nachweis von Wasser bei der Beurteilung der Margarinerohstoffe gilt das Gleiche wie für Seife; auch Wasser kann in einem unsachgemäß raffinierten Öl enthalten sein. Dieses vermindert die Haltbarkeit der Öle ganz außerordentlich, wenn es sich auch bei frisch verwendeten wasserhaltigen Ölen, in der Margarine nicht auswirkt da diese an sich schon beträchtliche Wassermengen enthält. Die zerstörende Wirkung des Wassers macht sich nur bei längerem Lagern der Margarinerohstoffe bemerkbar.

a) Qualitative Prüfung nach *Holde*.

Man benetzt die Wandungen eines Reagensglases mit dem zu untersuchenden Öl und füllt außerdem noch 3 bis 4 ccm Öl ein. Dann erhitzt man in einem Ölbad bis 160°. Wasserhaltige Öle zeigen beim Abkühlen Emulsionsbildung an den mit Öl benetzten Wandungen des Glases; bei beträchtlichem Wassergehalt ist außerdem beim Erhitzen ein Schäumen und Stoßen wahrzunehmen.

b) Quantitative Bestimmung nach *Marcusson*[1].

20 bis 100 g Öl, je nach dem zu erwartenden Wassergehalt, werden in einem 1 l-*Erlenmeyer*kolben mit 100 ccm Xylol unter Zusatz einiger Bimssteinstückchen durch ein Ölbad erhitzt. Das durch einen kurzen Kühler verdichtete Destillat wird in einem 100 ccm fassenden, nach unten sich verengenden Meßzylinder aufgefangen. (Siehe Fig. 6). Die angewandte Ölmenge ist so zu bemessen, daß das Volumen des mit dem Xylol abdestillierten Wassers höchstens 10 ccm und mindestens einige Zehntel Kubikzentimeter beträgt, da bei geringerer Menge der Ablesefehler zu groß wird. Man destilliert fast die ganze Xylolmenge ab. Im Kühlerrohr etwa zurückgebliebene Wassertröpfchen spült man mit etwas Xylol nach. Den das Destillat enthaltenden Meßzylinder stellt man bis zur scharfen Trennung der Xylol- und Wasserschicht in warmes Wasser und stößt die an den Wandungen haftenden Wassertröpfchen nach unten. Die Ablesung erfolgt nach dem Einstellen des Zylinders in Wasser von 15° bis zum Temperaturausgleich; die Versuchsdauer ist etwa eine halbe Stunde. Das Verfahren liefert sehr genaue Ergebnisse, auch dann, wenn außer Wasser noch andere flüchtige Stoffe, wie flüchtige Fettsäuren usw. vorliegen. Bei Anwesenheit von Seife, die ein starkes Schäumen bedingt, empfiehlt sich ein Zusatz von etwas Ölsäure oder Kaliumbisulfat.

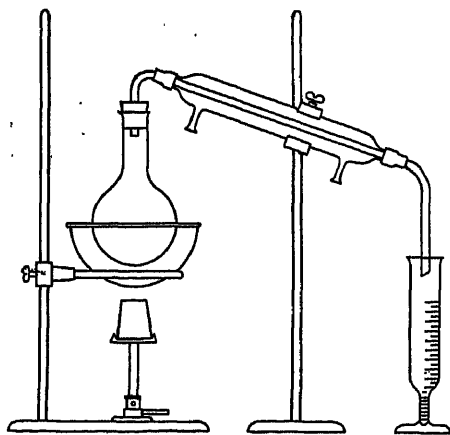



Fig. 6.

[1] Die Untersuchung der Fette und Öle. II. Aufl., Halle 1921, S. 36.

Übersicht über die Eigenschaften der Margarinerohstoffe.

	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt d. Fettsäuren	Lichtbrechungsvermögen	Verseifungszahl	Reichert-Meisslzahl	Jodzahl des Öles	Jodzahl der Fettsäuren
Premier Jus . . .	ca. 47°	38—46°	1,451 (60°)	193—200	0,25—0,5	35—45	41—42
Oleomargarin . .	37—31°	40—43°	—	192—200	0,4—0,6	43—64	—
Oleostearin . . .	—	38—46°	—	—	—	—	—
Hammeltalg. . .	44—49°	41—46°	1,451 (60°)	193—196	—	35—46	34—35
Schweineschmalz (amerik.) . . .	36—48°	34—42°	1,450—1,452 (60°)	195—197	0,3—0,9	60—68	64
Baumwollsamenöl	—	32—38°	1,474—1,476 (20°)	191—198	0,4—1,0	103—110	110—115
Baumwollsamenölstearin . . .	—	35°	—	195	—	90—103	94
Erdnußöl	—	22—30°	1,468—1,472 (20°)	189—194	0,5—1,6	86—98	96—103
Sesamöl	—	21—24°	1,475—1,476 (20°)	188—195	1,2	103—112	109—112
Sojabohnenöl . .	—	17—24°	1,475—1,476 (20°)	190—193	—	121—124	—
Rüböl	—	12—14°	1,472—1,476 (20°)	171—179	0,25—0,4	97—105	96—106
Leinöl	—	19—21°	1,484—1,487 (20°)	190—195	—	171—190	179—182
Sonnenblumenöl .	—	17—18°	1,476 (20°)	188—194	—	122—135	133—134
Maisöl	—	14—16°	1,473—1,474 (20°)	189—193	0,33—2,5	119—123	125
Cocosnußöl . . .	23—28°	21—25°	1,441 (60°)	246—258	5,6—7,4	8,6—9,4	8,3—10,0
Babassuöl. . . .	—	—	—	—	—	—	—
Palmkernöl . . .	25—28°	20—26°	1,443 (60°)	241—250	5—7	10—18	12,0—13,6
Palmöl	30—42°	36—46°	1,451 (60°)	196—207	0,5—1,9	51—58	53
gehärteter Tran[1] .	40—42°	35—42°	1,4470—1,4500	190—195	0,5—3,0	52—60	—

Kapitel 3.

Die Milch und ihre Prüfung.

Bei der Margarinebereitung ist neben den fettartigen Rohstoffen der wichtigste Bestandteil die Milch. Sie ist der Träger zweier wichtiger Eigenschaften der Margarine, des Geschmacks und des Geruchs. Die meisten fettartigen Rohstoffe der Margarine, besonders die modernen raffinierten Öle, sind ganz geschmack- und geruchlos; erst durch die Milch, und zwar die in einer ganz bestimmten Richtung behandelte Milch, erlangt die Margarine den gewünschten butterähnlichen Geschmack und Geruch. Es ist bekannt, daß die Qualität der Butter, d. h. also in erster Linie ihr spezifisch butterartiger Geschmack und Geruch, von einer Säurung oder Reifung des zu verbutternden Rahmes abhängig ist. Diese Erfahrung hat sich die Margarineindustrie zu Nutze gemacht; sie verwendet fast ausschließlich in einer ganz bestimmten Richtung gesäuerte Milch, meist in der Form der Magermilch oder der Molken. Magermilch verwendet man deshalb, weil das in der Vollmilch in verhältnismäßig geringer Menge enthaltene Butterfett (3 bis 3,5 Proz.)

[1] Hartrex v. d. Firma *Oelwerke „Teutonia" G. m. b. H.*, Harburg.

für die Margarine als Geschmacks- und Geruchsverbesserung kaum ins Gewicht fällt, und man den vergleichsweise teuren Rahm besser in der Form der Butter nutzbar macht; Molken vielfach, um einen Körper, der die Haltbarkeit der Margarine erheblich herabsetzt, nämlich das Casein zu vermeiden. Während des Krieges und nach dem Kriege, als Milch in genügender Menge nicht zu beschaffen war, hat man vielfach eine sogenannte Kunstmilch verwendet. Diese ist eine einfache Zuckerlösung, also lediglich ein Nährboden für die die Säurung oder Reifung hervorrufenden Bakterien, kann also kaum mit Recht als Kunstmilch bezeichnet werden. Die auf einer solchen Zuckerlösung erzielte Säurung kann auch niemals einen Charakter annehmen, wie er durch Säurung von Milch erreicht wird; die Verwendung einer Zuckerlösung ist daher ein ausgesprochener Notbehelf.

In neuester Zeit hat der Gebrauch von Trockenmilch in der Margarineindustrie bedeutend zugenommen. Es ist dies einerseits durch die Knappheit und den hohen Preis der Milch bedingt, andererseits durch den Umstand, daß die Trockenmilch heute nach der Einführung moderner Trockenverfahren (Vakuum-Zerstäubungsverfahren usw.) der Naturmilch in Geschmack, Geruch und Löslichkeit sehr viel ähnlicher geworden ist und eigentlich in der industriellen Verwertung keinerlei Schwierigkeit mehr bietet.

Die Milch ist ein außerordentlich empfindlicher Körper. Ihre Eigenschaften, besonders diejenigen, die sich die Margarineindustrie zunutze macht, sind so sehr von ihrer Gewinnung, Aufbewahrung und Vorbereitung für die eigentliche Fabrikation abhängig, daß diesen drei Vorgängen die allergrößte Aufmerksamkeit gewidmet werden muß. Es ist daher unbedingt erforderlich, daß die Milch in jedem Stadium der Verarbeitung dauernd durch chemische und eventuell bakteriologische Prüfungen kontrolliert wird.

Die chemische Prüfung der Milch in der Margarineindustrie erstreckt sich auf die Bestimmung von Fremdkörpern (Schmutz usw.), der Trockensubstanz, des Fettgehaltes, des Säuregrades und der üblichen Konservierungsmittel. Die bakteriologische Prüfung ermittelt die Reinheit in bezug auf Bakterien, das Alter und eine eventuell mit der Milch vorgenommene Vorbehandlung (Pasteurisierung).

Chemische Untersuchungsmethoden.

1. Nachweis von Verunreinigungen.

Als Verunreinigungen der Milch kommen in Frage: Kuhmist, Sand, Haare, Hautschuppen, Streu- und Futterbestandteile. Die Bedeutung der Verunreinigungen liegt wesentlich in der Zufuhr von Bakterien und Fäkalstoffen; 1 g Kuhmist z. B. enthält nach *Wüthrich* und *v. Freudenreich* 375,000,000 Bakterien.

Die Bestimmung der Verunreinigungen wird nach *N. Gerber*[1]) derartig ausgeführt, daß man eine bestimmte Menge Milch (meist 500 ccm) in eine Flasche mit abgesprengtem Boden

Fig. 7.

[1] Anleitung z. prakt. Milchprüfung. 7. Aufl., S. 15.

bringt, die am Hals ein mit einem kurzen Gummischlauch befestigtes, graduiertes Meßrohr trägt (siehe Fig. 7). Beim Absitzen sammelt sich der Schmutz in dem Meßrohr und kann hier seinem Volumen nach gemessen werden. Diese Messung nach dem Volumen liefert natürlich nur Vergleichswerte; quantitativ kann man die Verunreinigungen bestimmen, indem man den Rohrinhalt zur Entfernung der Milch mehrmals mit Wasser dekantiert, in eine Porzellanschale spült, vorsichtig zur Trockne dampft und wägt.

Nach dieser Methode lassen sich naturgemäß nur solche Verunreinigungen feststellen, die in Milch unlöslich sind. Lösliche Verunreinigungen, wie der so gefährliche Kuhmist, müssen nach bakteriologischen Methoden bestimmt werden.

2. Bestimmung der Trockensubstanz.

Unter Trockensubstanz ist die wasserfreie Milch, d. h. die Gesamtheit der festen Bestandteile der Milch im Gegensatz zu dem flüssigen Bestandteil, dem Wasser zu verstehen; sie umfaßt also das Casein und andere Eiweißkörper, den Milchzucker, das Fett und die Salze. Vollmilch soll etwa 12 Proz., Magermilch 8,5 Proz. Trockensubstanz enthalten.

Ausführung der Bestimmung nach *N. Gerber* und *P. Radenhausen*[1].

10 g Milch werden in einer gewogenen Porzellan- oder Platinschale mit 1 bis 2 Tropfen Eisessig und ca. 10 ccm Alkohol versetzt, durch vorsichtiges Aufblasen von Luft vermischt, auf dem Wasserbade eingedampft und im Luftbad bei 105° bis zur annähernden Gewichtskonstanz getrocknet. Dann wird im Exsiccator erkalten gelassen und erneut gewogen.

3. Bestimmung des Fettgehaltes nach *N. Gerber*[2].

Erforderliche Lösungen:

1. Technische Schwefelsäure v. spez. Gewicht 1,820 bis 1,825 entsprechend 90 bis 91 Proz. H_2SO_4.
2. Amylalkohol v. spez. Gewicht ca. 0,815, Siedepunkt 128 bis 130°, Der Amylalkohol muß frei von öligen Bestandteilen sein. (Prüfung darauf durch einen blinden Versuch nach der unten beschriebenen Methode mit Wasser an Stelle von Milch.)

Erforderliche Apparate:

1. Pipetten von 11, 10, 1 ccm Inhalt,
2. Butyrometer (siehe Fig. 8),
3. Zentrifuge.

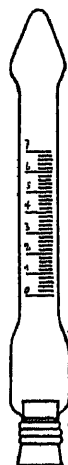



Fig. 8.

[1] Forschungen a. d. Gebiete der Viehhaltung 1879, Heft 7, S. 303.

[2] Die Acidbutyrometrie als Universalfettbestimmungsmethode f. Milch usw., Zürich 1892, Selbstverlag.

In das Butyrometer werden bei 15° nacheinander mit den Pipetten eingefüllt: 10 ccm Schwefelsäure, 11 ccm Milch, 1 ccm Amylalkohol. Das Butyrometer wird mit einem Gummistopfen verschlossen und kräftig geschüttelt, bis das Gemisch eine bräunliche Färbung angenommen hat und keine weißen Flocken von Casein mehr sichtbar sind. Nun wird das Butyrometer mit mehreren anderen zusammen mit dem Stopfen nach außen in die Zentrifuge gesetzt und 3 Minuten lang bei 700 bis 800 Umdrehungen zentrifugiert. Nach dem Herausnehmen hält man das Butyrometer mit dem Stopfen nach unten in Augenhöhe, bringt durch Drehen des Stopfens den unteren Meniscus der Fettschicht auf einen ganzen Teilstrich und liest den oberen Meniscus ab. Die Differenz der beiden Meniscen ergibt unmittelbar den Fettgehalt in Prozenten. Bei Vollmilch ist beim oberen Meniscus stets der unterste Punkt, bei Magermilch die mittlere Linie des Meniscus abzulesen. Der an der Zentrifuge angebrachte Geschwindigkeitsmesser gestattet die Kontrolle der Tourenzahl. Andererseits ist aus dem blanken, nichtgetrübten Aussehen der schwefelsauren Unterschicht zu erkennen, daß das Fett vollständig ausgeschleudert ist. Sollten die Butyrometer sich vor oder nach dem Zentrifugieren nicht mehr heiß anfühlen, so sind sie in einem Wasserbad von 65° anzuwärmen.

4. Bestimmung des Säuregrades.

Frische Milch ist amphoter, d. h. sie zeigt gegen Lackmuspapier sowohl saure als auch alkalische Reaktion. Beim Altern nimmt die saure Reaktion der Milch zu, die Säure der Milch kann also einen Maßstab für das Alter der Milch geben.

Als Säuregrad der Milch bezeichnet man diejenige Anzahl Kubikzentimeter $^n/_4$ Natronlauge, die zum Neutralisieren von 100 ccm Milch erforderlich ist.

Ausführung: 50 ccm Milch werden unter Zusatz von 2 ccm 2 proz. alkoholischer Phenolphthaleinlösung mit $^n/_4$ Natronlauge bis zur bleibenden Rotfärbung titriert. Die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter Lauge mit 2 multipliziert ergibt den Säuregrad.

5. Nachweis von Verfälschungen.

a) Farbstoffe. Farbstoffe werden der Milch mitunter zugesetzt, um einen höheren Fettgehalt vorzutäuschen, da fettreiche Milch gelblich, fettarme Milch bläulich-weiß aussieht.

Nach Angaben des Hygienischen Instituts zu Hamburg[1] wird die Prüfung auf Farbstoffe folgendermaßen ausgeführt.

100 bis 200 ccm Milch werden mit Essigsäure schwach angesäuert (oder der freiwilligen Gerinnung überlassen) und bis auf etwa 80° erwärmt. Das ausgeschiedene Casein wird mittels eines Koliertuches abgetrennt, zweimal mit Wasser digeriert, abgepreßt und noch feucht mehrfach mit Alkohol

[1] 5. Bericht über die Nahrungsmittelkontrolle in Hamburg in den Jahren 1903 und 1904, Hamburg 1905, S. 42.

ausgekocht. Die alkoholischen Auszüge werden vereinigt, auf 10 bis 20 ccm eingedampft und nach dem Zusatz des gleichen Volumens absoluten Alkohols 12 Stunden lang im Eisschrank gekühlt. Der bei Anwesenheit fremder Farbstoffe stark gefärbte Alkohol wird von dem ausgeschiedenen Fett in einen Standzylinder abgegossen und in denselben ein Streifen Filtrierpapier eingehängt. Bei reiner Milch entsteht nur eine gelbliche bis bräunliche Färbung am oberen Ende des Streifens, bei künstlich gefärbter Milch ist auch der untere Teil des Streifens gefärbt.

6. Konservierungsmittel.

Entgegen der vielfach verbreiteten Meinung ist das Konservieren der Milch durch Zusätze keineswegs allgemein gesetzlich verboten, sondern nur an vielen Plätzen durch örtliche Polizeiverordnungen untersagt. Auch hat sich bei den Milchproduzenten und -händlern allgemein die Meinung festgesetzt, daß die beste Konservierung der Milch die sachgemäße Behandlung und die Kühlung ist und daß sie sich durch ein möglichst schnelles Indenverkehrbringen völlig vermeiden läßt. Deshalb kommen Konservierungsmittel, zumal gesundheitsschädliche, in der Milch kaum noch vor. Immerhin ist der Nachweis derselben und die Prüfung der Milch auf ihre Anwesenheit für die Margarineindustrie insofern von Wichtigkeit, als für Margarine die Verwendung einer Reihe von Konservierungsmitteln, insbesondere Borsäure verboten ist. Es besteht die Gefahr, daß in der Milch enthaltene Konservierungsmittel in nachweisbaren Mengen in die Margarine gelangen. Abgesehen von diesem Umstand besteht bei künstlich konservierter Milch immer der Verdacht, daß die Milch nicht frisch, zur Margarineherstellung also ungeeignet ist.

Als Konservierungsmittel für Milch kommen in Frage: Benzoesäure und benzoesaure Salze, Borsäure, Formaldehyd, Salicylsäure und Wasserstoffsuperoxyd.

Benzoesäure und Salicylsäure. Nach *E. Meißl*[1] werden 250 bis 500 ccm Milch mit einigen Tropfen Kalk- oder Barytwasser alkalisch gemacht, auf $^1/_4$ des Volumens eingedampft und unter Zusatz von etwas Gipspulver zur Trockne gedampft. Die trockne, feingepulverte Masse wird mit etwas verdünnter Schwefelsäure befeuchtet und 3 bis 4 mal mit 50 proz. Alkohol kalt ausgeschüttelt. Die vereinigten sauren, alkoholischen Auszüge werden mit Barytwasser neutralisiert und auf ein kleines Volumen eingeengt. Dieser Rückstand wird abermals mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit kleinen Mengen Äther ausgeschüttelt. Der Äther hinterläßt beim freiwilligen Verdunsten fast reine Benzoesäure, die man in wenig warmem Wasser löst und durch Zusatz von 1 Tropfen Natriumacetatlösung und neutraler Eisenchloridlösung als einen rötlichen Niederschlag von benzoesaurem Eisen erkennt. Selbstverständlich findet sich auf diese Weise auch etwa vorhandene Salicylsäure in der zu prüfenden Lösung; der Niederschlag mit Eisenchlorid ist in diesem Falle violett.

[1] Zeitschr. f. analyt. Chem. Bd. **21**, S. 531. 1882.

Borsäure. Nach *E. Meißl*[1] werden 100 ccm Milch mit Kalkmilch alkalisch gemacht, zur Trockne eingedampft und der Rückstand verascht, die Asche mit möglichst wenig konzentrierter Salzsäure aufgenommen, die Lösung von der Kohle abfiltriert und das Filtrat bis zur Verjagung der überschüssigen Salzsäure zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird mit wenig stark verdünnter Salzsäure befeuchtet, mit Curcumatinktur[2], durchtränkt und auf dem Wasserbade eingetrocknet. Bei Anwesenheit auch nur der geringsten Spuren Borsäure erscheint der Rückstand zinnober- bis kirschrot.

Formaldehyd. Nach *B. T. Thomson*[3] werden von 100 ccm Milch 20 ccm abdestilliert und das Destillat mit 5 Tropfen ammoniakalischer Silberlösung versetzt (1 g Silbernitrat in 30 ccm Wasser lösen, so viel verdünnten Ammoniak hinzugeben bis der anfangs entstehende Niederschlag wieder gelöst ist und mit Wasser auf 50 ccm verdünnen). Beim Stehen im Dunkeln bildet sich nach einigen Stunden je nach der Menge des vorhandenen Formaldehyds eine schwarze Trübung oder ein schwarzer Niederschlag.

Wasserstoffsuperoxyd. Nach *C. Arnold* und *C. Menzel*[4] werden 10 ccm Milch mit 10 bis 15 Tropfen einer Lösung von Titansäure in verdünnter Schwefelsäure auf Gelbfärbung oder mit 10 Tropfen Vanadinsäurelösung (1 g präcipitierte Vanadinsäure auf 100 g verdünnte Schwefelsäure) auf Rotfärbung geprüft.

Nach *Utz*[5] muß bei dem Nachweis von Wasserstoffsuperoxyd in der Milch berücksichtigt werden, daß die in der Milch enthaltenen Fermente möglicherweise das Wasserstoffsuperoxyd zerstören können und dasselbe so dem Nachweis entzogen wird.

Natriumcarbonat bzw. -bicarbonat. Bei Anwesenheit von Natriumcarbonat bzw. -bicarbonat zeigt die Milch beim Eindampfen eine auffällig gelbe Färbung, und der nach dem völligen Eindampfen und Veraschen erhaltene Rückstand entwickelt beim Übergießen mit verdünnter Schwefelsäure reichlich Kohlendioxyd, während die Asche aus unverfälschter Milch dabei nur unmerklich perlt.

7. Nachweis von pasteurisierter Milch.

Für die Margarineindustrie ist der Nachweis, ob eine angelieferte Milch bereits pasteurisiert ist oder nicht, aus zwei Gründen wichtig. Einmal erregt pasteurisierte Milch den Verdacht, daß sie nicht mehr frisch ist, andererseits wird die Milch in der Fabrik einer Pasteurisierung unterworfen und ein zweimaliges Pasteurisieren ist für die Milch und deren Eigenschaften unbedingt schädlich.

---

[1] Zeitschr. f. analyt. Chem. Bd. **21**, S. 531. 1882.
[2] *R. Fresenius*, Qualitative chemische Analyse, 16. Aufl. 1895, S. 101.
[3] Chem. News 1895, S. 247.
[4] Zeitschr. f. Untersuch. d. Nahrungs- u. Genußmittel Bd. **6**, S. 305. 1903.
[5] Milchwirtsch. Zentralbl. Bd. **1**, S. 175. 1905.

Der Nachweis pasteurisierter Milch beruht darauf, daß die in der Milch enthaltenen Fermente, insbesondere die Oxydations- und Reduktionsfermente beim Erhitzen der Milch eine Veränderung erfahren.

Peroxydaseprüfung. Nach *Storch* werden 10 ccm Milch mit 1 bis 2 Tropfen verdünntem Wasserstoffsuperoxyd gemischt, und das Gemisch mit 2 Tropfen einer 2 proz Lösung von Paraphenylendiamin versetzt. Beim Umschütteln färbt sich rohe Milch indigoblau; pasteurisierte Milch bleibt unverändert.

Reduktaseprüfung. Nach *Schardinger* werden 10 ccm Milch mit 1 ccm Methylenblau-Formalinmischung gemischt und bei 45° beobachtet. Bei roher Milch tritt nach 5 bis 10 Minuten Entfärbung ein, bei pasteurisierter Milch nicht.

Katalaseprüfung. Nach *Koning* werden 15 ccm Milch und 5 ccm einer 1 proz. Lösung von Wasserstoffsuperoxyd in ein Gärrohr gegeben. Rohe Milch beginnt nach 15 bis 20 Minuten Sauerstoff zu entwickeln, pasteurisierte Milch nicht.

Kapitel 4.

Die Zusätze.

Außer den Fettbestandteilen und der Milch enthält die Margarine noch eine Reihe anderer Körper in mehr oder weniger großen Mengen, die als Zusätze bezeichnet werden und die verschiedene Zwecke verfolgen.

a) Farbe. Die meisten Margarinerohstoffe, besonders die raffinierten Pflanzenöle und die gehärteten Öle, sind nur ganz schwach gelblich gefärbt, zum Teil sogar völlig farblos. Eine aus derartigen Rohstoffen hergestellte Margarine würde fast farblos sein. Um ihr eine butterähnliche Farbe zu verleihen, wird ein Farbstoff hinzugesetzt. Haupterfordernis ist, daß der Farbstoff fettlöslich ist. Die einzige Möglichkeit, den Farbstoff so gleichmäßig in der Margarine zu verteilen, daß sie in bezug auf die Farbe völlig homogen ist, besteht in dem Zusetzen des Farbstoffes zum Fettgemisch, und zwar im Auflösen des Farbstoffes in demselben. Man löst jedoch den Farbstoff nicht direkt in dem Fettgemisch, sondern bereitet durch Auflösen des Farbstoffes in einem Öl eine Lösung von bestimmter Konzentration; mit dieser Lösung färbt man dann das Fettgemisch. Das Zugeben des Farbstoffes in irgendeinem anderen Stadium der Fabrikation ist wegen der Gefahr der ungleichmäßigen Verteilung unbedingt zu vermeiden.

Früher verwendete man zum Färben von Margarine ausschließlich alkoholische Extrakte von Orleans und Curcuma, die mancher Fabrikant sich mit viel Mühe und großen Kosten selbst herstellte. Diese Farben hatten den großen Nachteil der Ungleichmäßigkeit, die schon durch die Art der Herstellung und die Ungleichmäßigkeit des Ausgangsproduktes bedingt ist. Die Dosierung der Farbe war demgemäß schwierig; mit jeder hergestellten Portion Farbe mußten erst umständliche Färbeversuche gemacht werden.

Nachdem es der deutschen Farbenindustrie gelungen ist, fettlösliche, völlig unschädliche, geschmack- und geruchlose Farbstoffe herzustellen, fanden diese Farbstoffe bald Eingang in der Margarineindustrie und werden heute ausschließlich verwendet. Auch heute stellen sich manche Fabrikanten die Margarinefarbe selbst her. Das ist bei einigermaßen großem Bedarf sicher lohnend und hat noch den Vorteil, daß der Fabrikant eine Garantie für die Zusammensetzung und sorgfältige Herstellung hat.

Als Farbstoffe kommen hauptsächlich die sogenannten Sudanfarbstoffe der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin in Frage. Als Lösungsmittel verwendet man ein möglichst dünnflüssiges Öl, was die Dosierung erleichtert; meist wird dazu Rüböl verwendet. Das verwendete Rüböl muß sehr sorgfältig raffiniert sein, besonders wichtig ist es, daß die bei der Raffination des Rüböles verwendete Schwefelsäure völlig ausgewaschen ist, da schon geringe Mengen Schwefelsäure den Farbstoff verändern.

Die Herstellung der Margarinefarbe geschieht durch Auflösen des feingepulverten Farbstoffes unter Rühren bei 70 bis 75° und nachfolgendem sorgfältigen Filtrieren. Dabei erhält man eine noch nicht ganz klare Lösung, da Spuren des Farbstoffes in Öl unlöslich sind; diese unlöslichen Bestandteile des Farbstoffes sind so fein, daß sie durch jedes Filtertuch hindurchgehen. Zur Entfernung dieser unlöslichen Anteile füllt man die filtrierte Margarinefarbe in hohe Standgefäße und läßt bei Zimmertemperatur mehrere Tage lang absitzen. Dabei bildet sich am Boden des Gefäßes eine dünne Schicht eines tiefdunklen Körpers. Von diesem wird sorgfältig dekantiert. Die nunmehr völlig klare und blanke Margarinefarbe bleibt sehr lange Zeit unverändert. Die Dosierung erfolgt durch Abmessen in einem Meßzylinder.

Man verwendet meist zwei verschiedene Farben, eine rein gelbfärbende und eine mehr rötlich färbende. Von diesen verwendet man die rein gelbfärbende im normalen Betrieb. Verarbeitet man aber Öle und Fette, die, wie z. B. einige Schmalzsorten, einen kleinen Stich ins Grünliche haben, so kann man durch Anwendung von etwas rötlichfärbender Farbe diesen schwachen Grünstich kompensieren.

Die Zusammensetzung einer normalen Margarinefarbe ist etwa folgende:

Gelbe Farbe:	Rote Farbe:
12,5 g Sudan 2	18 g Sudan 1
7,5 g Sudan 1	2 g Sudan 2
1000 g raff. Rüböl	1000 g raff. Rüböl.

b) Salz und andere Konservierungsmittel. Sowohl die Butter als auch ihr Ersatzmittel, die Margarine, unterliegen beim Aufbewahren weitgehenden Veränderungen, die hauptsächlich durch das Wachsen der mit der Milch hineingelangenden Bakterien und anderer, von außen hineingelangender Mikroorganismen (z. B. Schimmelpilze) hervorgerufen werden. Um also ein Verderben der Butter und Margarine möglichst lange hintan-

zuhalten, ist ein Zusatz solcher Körper erforderlich, die die Vermehrung der Bakterien verhindern oder doch möglichst verlangsamen. Als solches Mittel hat sich bei der Butter das gewöhnliche Kochsalz bestens bewährt und wird daher der Butter in vielen Gegenden, hauptsächlich in Norddeutschland, zugesetzt. Bei der Margarine sind aber die Wachstumsbedingungen der Bakterien und anderer Mikroorganismen infolge des größeren Wassergehaltes und der leichteren Spaltbarkeit der Pflanzenöle günstiger als bei der Butter. Die Margarineindustrie kam daher mit Kochsalz als einzigem Konservierungsmittel nicht aus, sondern muß noch weitere Mittel verwenden; hierfür kommen heute, da das zweifellos beste Konservierungsmittel, die Borsäure, gesetzlich verboten ist, ausschließlich die Benzoesäure und ihre Salze in Frage.

Das in der Margarineindustrie verwendete Kochsalz soll möglichst rein und möglichst feinkörnig sein. Es kommt also nur feinstes Siedesalz in Frage; eine Verwendung von Steinsalz, das aus Kohlenmangel während des Krieges und nach dem Kriege vielfach gebraucht werden mußte, ist unbedingt zu verwerfen. Aber auch manche Siedesalze sind nicht verwendbar, nämlich diejenigen, die einen besonders hohen Gehalt an Magnesiumverbindungen haben. Diese Magnesiumverbindungen verleihen dem Salz einen bitteren Geschmack, der oftmals in der Margarine deutlich wahrnehmbar ist. Sie sind ferner außerordentlich hygroskopisch und bewirken ein Feuchtwerden und daher eine Klumpenbildung des Salzes beim Lagern an der Luft. Diese Klumpenbildung verhindert ein gleichmäßiges Verteilen des Salzes in der Margarine. Das Salz wird der Margarine meist beim Knetprozeß, also erst im Stadium der Fertigfabrikation ohne Lösungsmittel zugesetzt; es ist also erforderlich, daß das Salz möglichst feinkörnig ist, was bei einem hygroskopischen Salz nicht erreicht werden kann.

Das Salz wird der Margarine in einer Menge von 2 bis 4 Proz., je nach Geschmacksrichtung der Konsumgegend zugesetzt. In Süddeutschland wird vorwiegend ungesalzene Margarine verlangt.

Als weitere Konservierungsmittel für Margarine kommen Benzoesäure und ihre Salze, meist benzoesaures Natrium in Betracht. Benzoesäure wirkt wesentlich stärker konservierend als benzoesaures Natron, man kann also bei der Verwendung von Benzoesäure mit einer viel geringeren Menge auskommen, um denselben Erfolg zu erzielen. Das ist, abgesehen vom Kostenpunkt, schon deshalb wichtig, weil Konservierungsmittel immerhin Fremdkörper sind, die man natürlich nach Möglichkeit vermeidet. Der Verwendung der Benzoesäure steht aber ihre große Schwerlöslichkeit in Wasser entgegen. Man muß also die Benzoesäure möglichst fein pulvern und sie so der fertigen oder halbfertigen Margarine beimischen. Bei den relativ kleinen Mengen besteht aber immer die Gefahr, daß die Benzoesäure nicht in alle Margarineteile gelangt; andererseits darf man den Mischprozeß nicht zu sehr ausdehnen, da dadurch die Konsistenz der Margarine nachteilig beeinflußt wird. Die Verwendung des benzoesauren Natrons ist daher, trotz der geringeren Wirkung, allgemeiner, da dasselbe in Wasser bzw.

Milch sehr leicht löslich ist. Man kann es also schon in einem frühen Fabrikationsstadium der Milch bzw. dem Wasser beimengen und gewährleistet dadurch eine vollkommene Verteilung in der Margarine. Sowohl die Benzoesäure, als auch das benzoesaure Natron sollen chemisch rein sein. Sie sollen völlig geschmack- und geruchlos sein und sich in Wasser farblos und ohne Rückstand auflösen.

Benzoesäure wird der Margarine in einer Menge bis 2 prom., benzoesaures Natron bis 4 prom. hinzugegeben. Die Zugabe erfolgt in den verschiedensten Fabrikationsstadien, je nach Meinung und Erfahrung des Fabrikanten. Ein Urteil über die beste Art des Zusatzes ist kaum abzugeben.

Wie bereits oben erwähnt, ist die Verwendung der Borsäure als Konservierungsmittel für Margarine verboten. Das ist bedauerlich, weil Borsäure zweifellos das geeignetste Konservierungsmittel ist. Der Grund des Verbotes ist ihre angebliche Gesundheitsschädlichkeit; zahlreiche Versuche bedeutender Forscher haben aber einwandfrei erwiesen, daß so geringe Mengen Borsäure, wie zur Konservierung der Margarine erforderlich sind, gänzlich unschädlich sind.

c) Eigelb und Eigelbersatzmittel. Der Zusatz des Eigelbs und seiner Ersatzmittel zur Margarine verfolgt zweierlei Zwecke, einen fabrikatorischen und einen in bezug auf die Eigenschaften des Endproduktes.

Fabrikatorisch sollen bei der Margarineherstellung die fettartigen Bestandteile und die Milch zu einer so innigen Vereinigung (Emulsion) gebracht werden, daß ihre selbsttätige oder mechanische Trennung später unmöglich ist. Das Erreichen einer möglichst festen Emulsion wird nun aus später zu erörternden Gründen durch einen Zusatz von Eigelb oder ähnlichen Körpern wesentlich erleichtert.

Aber auch das Endprodukt, die fertige Margarine, bedarf eines Gehaltes an derartigen Körpern. Wenn man Butter in der Pfanne erhitzt, so beobachtet man anfangs ein Schmelzen zu einer milchigen Flüssigkeit. Bei weiterem Erhitzen beginnt die Butter unter Verdampfen des Wassers ruhig und stetig zu schäumen; bei noch stärkerem Erhitzen hört das Schäumen auf, und es bildet sich unter Entwicklung eines leichten Rauches eine klare Flüssigkeit mit einem braunen Bodensatz. Dieser Bodensatz besteht aus der teilweise verbrannten Trockensubstanz der in der Butter enthaltenen Milch. Bei einer Margarine, besonders bei einer mit Magermilch oder gar Molken bereiteten, die keinen Zusatz von Eigelb oder ähnlichen Stoffen enthält, würde das Verhalten beim Erhitzen ganz anders sein. Da die Emulsion bei einer derartigen Margarine an sich schon weniger fest ist als bei der Butter, würde sich die Margarine beim Erhitzen weitgehend in einen oberen fettartigen und einen unteren wasserartigen Teil scheiden, und das Wasser würde bei weiterem Erhitzen wegen des entstehenden Siedeverzuges explosionsartig unter Fortschleudern der darüber befindlichen Fetteile verdampfen. Die Margarine würde also nicht wie die Butter ruhig schäumen, sondern heftig spritzen. Bei weiterem Erhitzen würde die Margarine eine klare Fettmasse mit nur einem ganz geringen Bodensatz geben, da in ihr ja

Milchtrockensubstanz nur in sehr geringer Menge vorhanden ist. Die Margarine würde also beim Erhitzen ein wenig butterähnliches Verhalten zeigen, es würden ihr die Eigenschaften des Bräunens und Schäumens fehlen. Durch einen Zusatz von Eigelb und ähnlich wirkenden Körpern dagegen erreicht man eine wesentlich festere Emulsion und ein Verhalten beim Erhitzen, das sich von dem der Butter kaum unterscheidet.

Das Eigelb wurde anfangs in frischer Form angewandt, d. h. frische Eier wurden in der Fabrik geöffnet, der Eidotter von dem Eiweiß abgetrennt und ersterer der Margarine hinzugefügt. Das war einerseits, angesichts der vergleichsweise kleinen Eierproduktion Deutschlands, sehr teuer und bewirkte andererseits einen erheblichen Anfall von kaum zu verwertendem Eiweiß. Seit etwa 20 Jahren kommt aus China, dem größten eierproduzierenden Land der Welt, ein mit Kochsalz konserviertes Eigelb an den europäischen Markt, das für die Herstellung von Margarine brauchbar ist. Das chinesische Eigelb ist jedoch in seiner Qualität sehr ungleichmäßig, was hauptsächlich darin seinen Grund hat, daß dasselbe in China wegen des hohen Salzpreises nur mit wenig Salz versetzt wird, die eigentliche Konservierung mit größeren Mengen Salz dagegen erst außerhalb Chinas vorgenommen wird. China erzeugt selbst so gut wie kein Salz, hat aber ein ausgesprochenes Salzregal; aus diesen beiden Umständen erklärt sich der hohe Salzpreis. Da das chinesische Eigelb in der Qualität so verschieden ausfällt, ist es erforderlich, daß jedes einzelne Faß vor dem Gebrauch sorgfältig auf Geschmack und Geruch geprüft wird.

Das Eigelb wird bei der Margarineherstellung meist der Milch durch Aufrühren mit derselben in einer Menge von 1 bis 4 Proz. zugesetzt. Es ist zweckmäßig, das Eigelb mit der Milch zu pasteurisieren.

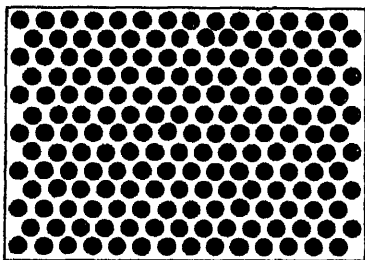
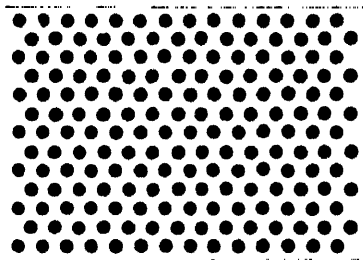
In neuerer Zeit kommt auch vielfach Trockeneigelb zur Verwendung. Es ist dieses ein trockenes, hellgelbes Pulver, das nach ähnlichen Verfahren aus dem natürlichen Eigelb wie die Trockenmilch aus der Milch gewonnen wird. Das Trockeneigelb ist wesentlich gleichmäßiger in der Qualität als das konservierte chinesische Eigelb. Es hat sich in der Margarineindustrie sehr gut bewährt; seine ausgedehnte Verwendung scheitert aber an dem sehr hohen Preis.

Um die nachteiligen Eigenschaften des konservierten Eigelbs zu vermeiden, verwendet man neuerdings vielfach Präparate, die als Pflanzeneiweiß bezeichnet werden und meist zum größten Teil aus Lecithin bestehen. Diesen Präparaten wird eine noch größere emulsionsbildende Kraft nachgerühmt. Sie scheinen sich zu bewähren und haben bereits weitgehend Eingang in die Fabrikation der Margarine gefunden. Einen ähnlichen Zweck wie das Eigelb und das Lecithin verfolgt der Zucker. Auch dieser erhöht die Emulgierfähigkeit und verursacht ein Schäumen und Bräunen der Margarine. Er wird meist n Form des sog. Capillärsyrups (Saccharose) verwendet.

Kapitel 5.

Die Emulsionen.

Wie wir bereits erwähnten, ist es die Hauptaufgabe der Margarinefabrikation, zwischen den beiden heterogenen Hauptbestandteilen, den fettartigen Körpern und der Milch, bzw. dem Wasser eine so innige Verbindung zu erreichen, daß dieselben sich durch mechanische Mittel nicht wieder trennen lassen. Das wird erreicht durch die Herstellung einer Emulsion.

Unter einer Emulsion versteht man ein äußerlich homogenes Gemisch zweier ineinander unlöslicher, meist flüssiger Körper, von denen der eine in sehr fein verteilter Form vorliegt und von dem anderen vollständig eingeschlossen wird. Daraus geht ohne weiteres hervor, daß theoretisch zwei grundsätzlich verschiedene Arten von Emulsionen möglich sind, je nachdem

Wasser in Öl. Fig. 9. Öl in Wasser.

der eine oder der andere Körper sich in feiner Verteilung befindet. Nehmen wir das Beispiel Öl und Wasser, wie es in der Margarine vorliegt, so muß es also eine Emulsion geben, die das Öl fein verteilt in Wasser (Öl-in-Wasseremulsion) und eine, die das Wasser fein verteilt in Öl (Wasser-in-Ölemulsion) enthält. Die Öl-in-Wasseremulsion enthält also das Öl in feinster Tropfenverteilung (disperse Phase) in einem zusammenhängenden Wasservolumen (zusammenhängende Phase), die Wasser-in-Ölemulsion das Wasser in feinster Tropfenverteilung (disperse Phase) in einem zusammenhängenden Ölvolumen (zusammenhängende Phase). Bei der Öl-in-Wasseremulsion ist also das Öl, bei der Wasser-in-Ölemulsion das Wasser die disperse Phase. Wenn man die beiden Arten stark vergrößert zeichnerisch darstellt, so würde sich folgendes Bild ergeben, wobei das Wasser schwarz gezeichnet ist. (Fig. 9).

Emulsionen hat man seit langer Zeit teils praktisch verwendet (medizinische Emulsionen, Bohröle usw.), teils mit mehr oder weniger Erfolg zu vermeiden oder zu bekämpfen versucht (Mineralöltechnik, Laugenraffination). Das Wesen der Emulsionen, ihre Entstehungsbedingungen und ihre Beständigkeitsverhältnisse waren aber bis vor kurzer Zeit gänzlich unbekannt, und man war bei der Bereitung der Emulsionen und bei ihrer Bekämpfung auf

die reine Empirie angewiesen. Erst in neuester Zeit haben die Arbeiten hauptsächlich englischer und amerikanischer Forscher einiges Licht in das Emulsionsproblem gebracht. Diese Arbeiten haben sich in erster Linie mit dem Typus Öl-in-Wasser beschäftigt, der Typus Wasser-in-Öl ist viel weniger erforscht und der Typus der sogenannten festen Emulsionen, wie sie in der Butter und in der Margarine vorliegen, noch weniger, so daß wir in der Margarineindustrie auch heute noch auf die Empirie angewiesen sind.

Über das Wesen der Emulsionen und ihre Entstehungsbedingungen sind verschiedene Theorien aufgestellt worden. Heute ist man wohl allgemein der Ansicht, daß zur Erlangung einer stabilen Emulsion zwischen zwei flüssigen Körpern die Anwesenheit eines dritten Körpers eines sog. Emulgiermittels erforderlich ist. Aus reinem Wasser und reinem Öl kann man keine stabile Emulsion von hoher Ölkonzentration erhalten; man erhält nur ganz verdünnte Emulsionen, wie sie z. B. in dem Kondensat von Dampfmaschinen vorliegen. Fügt man aber etwas Seife hinzu, so tritt sofort Emulsionsbildung auf. Es gelang *Pickering*[1] aus reinem Öl und destilliertem Wasser unter Zusatz von Seife eine Emulsion von 99 Proz. Öl in 1 Proz. Wasser zu erhalten. Andererseits gelang es *Schlaepfer*[2] durch Verwendung von Lampenruß als Emulgiermittel eine stabile Emulsion von 70 Proz. Wasser in 30 Proz. Petroleum darzustellen.

Über die Rolle, die das Emulgiermittel spielt, ist man lange im Unklaren gewesen. Heute kann man wohl als feststehend annehmen, daß feste Teile des Emulgiermittels an der Oberfläche der dispersen Phase adsorbiert werden und hier einen, die einzelnen Teile umgebenden Film bilden, der dieselben vor der direkten Berührung untereinander schützt. Dieser zuerst von *Pickering*[3] beschriebene Film ist auch bereits in mehreren Fällen sichtbar gemacht worden[4]. Von diesem Film nimmt man eine dreifache Wirkung an. Erstens vermindert er die Oberflächenspannung und verhindert dadurch eine Koagulation der dispersen Phase, zweitens entsteht durch ihn eine elektrische Ladung, die zwischen den einzelnen Teilen der dispersen Phase eine elektrische Repulsion hervorruft, drittens unterstützt er die die Koagulation verhindernde rein mechanische Bewegung der Teile[5].

Sämtliche Emulgiermittel sind kolloidaler Natur; Gelatine, Casein, Albumin, Stärke sind wahre Kolloide. Auch die festen Emulgiermittel, wie Ton, Kieselsäure, Ruß wirken nur, wenn sie sehr fein verteilt sind, sich also dem kolloidalen Zustand nähern. Zu welchem Typus von Emulsion die Emulgiermittel führen, ist ganz verschieden und hängt eng mit der Natur des Emulgiermittels zusammen. Auch kann ein Emulgiermittel zu beiden Emulsionstypen führen, z. B. Seife. Nach *Clowes*[6] führen Seifen der ein-

[1] Journ. of the chem. soc. Bd. **91**, S. 2002. 1907.
[2] Journ. of the chem. soc. Bd. **113**, S. 522—526. 1918.
[3] Journ. of the chem. soc. Bd. **91**, S. 2002. 1907.
[4] *Clowes*, Kolloidchem. Zeitschr. Bd. **7**, S. 11. 1910.
[5] *Clayton*, Margarine S. 66.
[6] Journ. phys. chem. Bd. **20**, S. 407. 1916.

wertigen Kationen Natrium, Kalium usw. zu Öl-in-Wasseremulsionen, während Seifen von Calcium, Magnesium und anderen zwei- und dreiwertigen Kationen zu dem umgekehrten Typus führen.

Eigenartig ist es, daß der eine Typus in den anderen übergehen kann. So gelang es *Clowes*[1] eine Emulsion von Olivenöl in verdünnter Natronlauge, also eine Öl-in-Wasseremulsion, durch Zusatz von Calciumchloridlösung in eine Wasser-in-Ölemulsion überzuführen. Etwas ähnliches beobachtet man beim Verbuttern des Rahmes. Während Rahm eine Öl-in-Wasseremulsion ist, stellt die Butter eine Wasser-in-Ölemulsion dar.

Wie man sieht, sind die Verhältnisse, unter denen Emulsionen von ganz bestimmter Zusammensetzung und Verteilungsgrad entstehen und zerfallen, recht kompliziert und noch nicht annähernd für alle Fälle festgelegt. Im Falle der Margarine sind die Verhältnisse noch komplizierter, weil einerseits eine sog. feste Emulsion vorliegt, und es sich andererseits nicht um den einfachen Fall Öl und Wasser, sondern um den wesentlich komplizierteren Fall Öl und bereits bestehende Emulsion, nämlich Milch, handelt. Zweifellos entsteht beim Kirnen zuerst eine Emulsion von Typus Öl in Wasser. Aber auch die fertige Margarine ist, wie die Butter, eine Emulsion von Typus Wasser in Öl. In welchem Stadium und durch welchen Einfluß die Emulsion umschlägt, ist noch nicht bekannt. Es wäre außerordentlich wichtig, dies festzustellen, da nach meiner Meinung in dieser Unkenntnis ein Hauptgrund für das Mißlingen mancher Charge liegt, das oftmals eintritt, wenn man durch Verwendung neuer Fette, Zusätze usw. gezwungen ist, von dem altbewährten und rein empirisch gefundenen Rezept abzuweichen. Es ist unzweifelhaft, daß das eingehende Studium der Emulsionen für die Margarineindustrie von hervorragender Bedeutung ist, und daß dieselbe von den Resultaten dieses Studiums noch eine weitgehende Befruchtung zu erwarten hat.

Ich will in diesem Zusammenhang nur auf zwei Umstände hinweisen, nämlich auf den Geruch und die Haltbarkeit der Margarine. Der Träger des Geruches in der Margarine ist fast ausschließlich die Milch, also die wäßrige Phase. Stellen wir uns nun an Hand der Fig. 9 vor, was geschieht, wenn man einmal ein Stück Margarine vom Typus Öl in Wasser und ein anderes Mal ein solches vom Typus Wasser in Öl durchbricht. In beiden Fällen wird dadurch ausschließlich die zusammenhängende Phase, im ersten Falle ausschließlich Wasser, im zweiten Fall ausschließlich Öl bloßgelegt, da im ersteren Falle das Öl, im zweiten Falle das Wasser durch das Durchbrechen nicht weiter zerkleinert werden kann, sondern der mechanischen Einwirkung ausweichen muß. Da im ersteren Fall ausschließlich Wasser, nämlich der Träger des Geruches, im zweiten Fall ausschließlich Öl, nämlich der geruchlose Teil, bloßgelegt wird, muß eine Margarine vom Typus Öl in Wasser einen wesentlich kräftigeren Geruch haben, als eine solche vom umgekehrten Typus.

---

[1] Journ. phys. chem. Bd. **20**, S. 407—451. 1916.

Nehmen wir ferner an, daß sowohl eine Margarine vom Typus Öl in Wasser und eine solche vom Typus Wasser in Öl durch ein schädliches Bakterium von außen her infiziert wird, und daß die Infektion beide Male die wäßrige Phase, die in dem einen Fall die disperse, im anderen Falle die zusammenhängende ist, trifft. Nun ist bekanntlich Öl ein schlechter, Wasser, bzw. Magermilch ein sehr guter Nährboden für Bakterien. Im Falle der Öl-in-Wasseremulsion würde also das Bakterium in der zusammenhängenden Phase einen zusammenhängenden Nährboden durch die ganze Masse hindurch vorfinden und sich auf ihm ausbreiten können; im Falle der Wasser-in-Ölemulsion dagegen würde es sich nur innerhalb der dispersen Phase, also nur in einem einzigen Wassertröpfchen ausbreiten können, es würde die zusammenhängende Ölphase gar nicht oder nur sehr langsam durchdringen können. Daraus folgt, daß eine Margarine vom Typus Wasser in Öl gegen Bakterieninfektion wesentlich widerstandsfähiger sein muß als der umgekehrte Typus.

Es sei hier noch kurz auf die Untersuchungsmethoden hingewiesen, die es gestatten, die beiden Typen von Emulsionen zu unterscheiden. Als brauchbar haben sich bisher drei erwiesen, das Tropfenverfahren, das Färbeverfahren und das Widerstandsverfahren.

Beim Tropfenverfahren bringt man die Emulsion in Öl und in Wasser. Verdünnen läßt sich in einer Emulsion naturgemäß nur die zusammenhängende Phase, da nur sie, nicht aber die disperse Phase dem Lösungsmittel einen Angriffspunkt bietet. Eine Öl-in-Wasseremulsion wird also nur in Wasser, eine Wasser-in-Ölemulsion dagegen nur in Öl löslich sein. Bringt man daher einen Tropfen Emulsion in Öl und löst die Emulsion sich darin auf, so liegt eine Wasser-in-Ölemulsion vor, löst sie sich nicht auf, so liegt der umgekehrte Typus vor.

Das Färbeverfahren beruht darauf, daß sich ein Farbstoff, der in der einen Phase löslich, in der anderen unlöslich ist, nur in der zusammenhängenden Phase ausbreiten kann. Bringt man also auf eine Emulsion ein Körnchen eines in Wasser unlöslichen Farbstoffes (Sudan III der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin-Treptow), so breitet es sich nur auf einer Wasser-in-Ölemulsion, nicht aber auf einer solchen vom umgekehrten Typus aus.

Das Widerstandsverfahren beruht darauf, daß nur die zusammenhängende Phase den elektrischen Strom durch die ganze Masse hindurch zu leiten vermag, da ja die disperse Phase zahllose Unterbrechungen enthält. Da Wasser ein verhältnismäßiger guter, Öl dagegen ein sehr schlechter Elektrizitätsleiter ist, kann man durch Leitfähigkeitsmessungen feststellen, welcher Emulsionstyp vorliegt. Eine Öl-in-Wasseremulsion wird eine hohe, eine Wasser-in-Ölemulsion dagegen eine sehr niedrige Leitfähigkeit zeigen.

Kapitel 6.

Die Fabrikation der Margarine.

a) Die Herstellung des Fettansatzes.

Die flüssigen Öle werden in der Fabrik gewöhnlich in Eisenfässern, die festen Fette entweder in Holzfässern (Barrels) oder in Eisenfässern mit abnehmbarem Deckel angeliefert. Die flüssigen Öle werden in Lagergefäße gepumpt; die festen Fette aus den Fässern mit spatenähnlichen Werkzeugen ausgestochen und in Schmelzgefäße gegeben. Diese Schmelzgefäße sind meist viereckige, runde oder ovale Bottiche aus gut verzinntem Eisenblech, die von einem Wassermantel umgeben und zweckmäßig mit einem Rührwerk versehen sind. Oftmals werden die Schmelzgefäße zu Batterien vereinigt, dadurch wird erheblich an Anlagekosten und Platz gespart. Fig. 10 zeigt einen derartigen Schmelzkessel. Das Schmelzen der Fette wird durch Einleiten von direktem Dampf in den Wassermantel bewirkt; es ist darauf zu achten, daß die Temperatur des geschmolzenen Fettes nicht zu stark ansteigt, da die Qualität bei höherer Temperatur, besonders bei längerem Erhalten derselben, sehr ungünstig beeinflußt wird. Die geschmolzenen Fette sollen nur eine Temperatur haben, die wenige Grade über dem Schmelzpunkt liegt. In gut eingerichteten Fabriken ist für jedes Fett ein besonderes Schmelzgefäß, das gleich-

Fig. 10. Schmelz- und Temperierkessel.
(Harburger Eisen- und Bronzewerke A.-G., Harburg.)

zeitig als Vorratsgefäß dient, vorhanden; ebenso für jedes Öl ein besonderes Vorratsgefäß. Aus diesen Vorrats- und Schmelzgefäßen gelangen die einzelnen flüssigen Öle und Fette in eine Wage, in der sie einzeln genau abgewogen werden; von

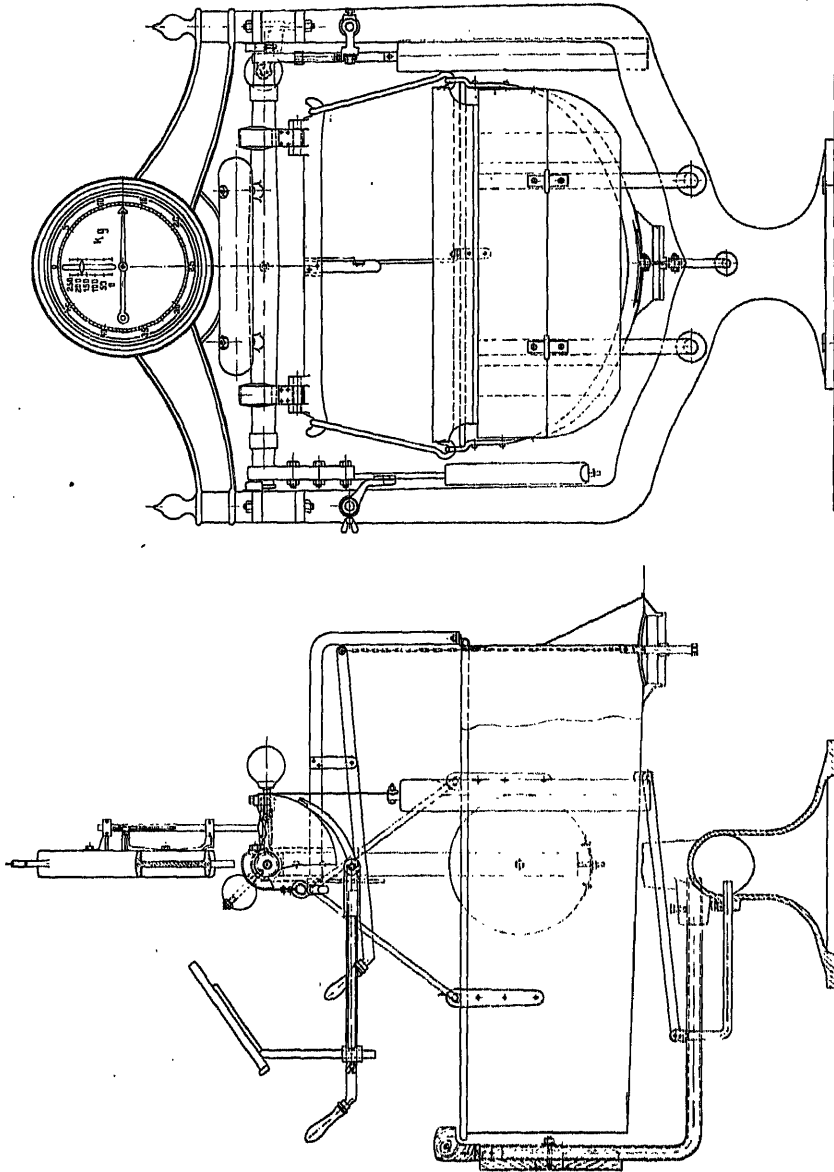



Fig. 11.

da werden sie in ein Mischgefäß geleitet, das gleichzeitig als Temporiergefäß dient. Als Wage hat sich außerordentlich die sog. Sinuswage des **Bergedorfer Eisenwerkes**, Bergedorf b. Hamburg, bewährt (siehe Fig. 11); diese

Wage gestattet ein unmittelbares Ablesen der eingeflossenen Menge von einer deutlichen, runden Skala. Die Genauigkeit einer solchen Wage ist zwar etwas geringer als die einer Balkenwage, sie ist aber für das Abwägen der einzelnen Öle und Fette völlig ausreichend. Das Misch- und Temperiergefäß ist ebenso eingerichtet wie die Schmelzkessel; außer Wassermantel und Rührwerk trägt es noch ein deutlich zeigendes Thermometer. Der Wassermantel hat außer der Dampfzuleitung noch einen Anschluß für kaltes Wasser. In dem Temperiergefäß werden die Öle und Fette einerseits gemischt, andererseits auf eine ganz bestimmte, genau innezuhaltende Temperatur gebracht. Die Temperatur ist je nach der Zusammensetzung des Fettgemisches verschieden und schwankt etwa zwischen 28° und 32°. Die

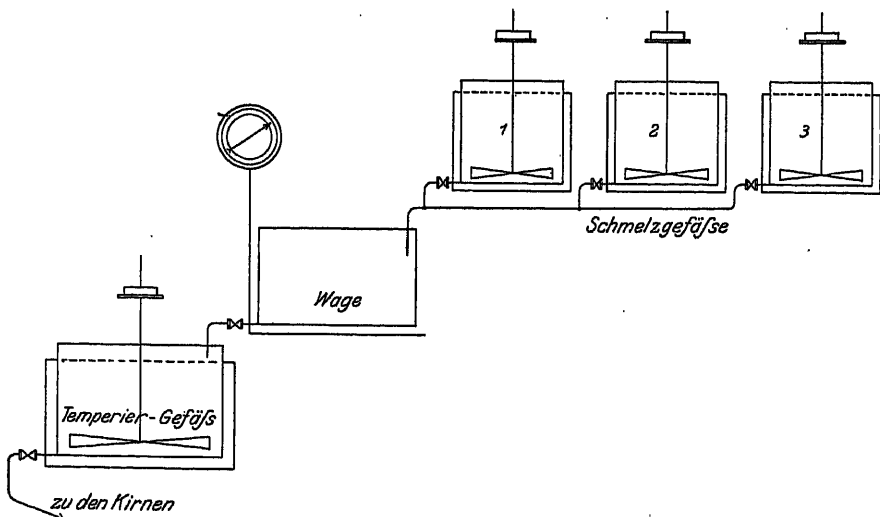



Fig. 12.

genaue Innehaltung einer bestimmten, für die einzelnen Margarinesorten durch Erfahrung festgelegten Temperatur ist für das gute Gelingen des nächsten Fabrikationsvorganges, des Kirnens, von ausschlaggebender Bedeutung. In dem Misch- und Temperiergefäß wird dem Fettansatz die erforderliche Menge Margarinefarbe (siehe S. 43) zugegeben. Fig. 12 zeigt schematisch eine zweckmäßige Anordnung der Vorrats- und Schmelzgefäße, der Wage und des Misch- und Temperierkessels.

Die Zusammensetzung des Fettansatzes ist ganz verschieden. Sie richtet sich nach der Jahreszeit, nach der Art und Qualität der herzustellenden Margarine und nach der Marktlage der einzelnen Öle und Fette. In der warmen Jahreszeit vergrößert man die Menge der festen Fette auf Kosten der flüssigen Öle; im Winter verfährt man umgekehrt. Die richtige Auswahl der Öle und Fette und ihre richtige Mengenmischung ist ein Gegenstand peinlichsten Studiums und langer Erfahrung; von ihr hängt ganz wesentlich der Erfolg sowohl in bezug auf die Qualität als auch auf die Wirtschaftlichkeit ab.

Wie bereits erwähnt, ist die Zusammensetzung des Fettansatzes außerordentlich schwankend. Feste Normen können daher nicht aufgestellt werden. Um aber ein annäherndes Bild von der Zusammensetzung des Fettansatzes zu geben, seien hier einige Beispiele für normale Margarinesorten angeführt.

Margarine, hauptsächlich aus Tierfetten bestehend:

1. Qualität		2. Qualität		3. Qualität	
Oleomargarin .	40 Proz.	Oleomargarin .	20 Proz.	Oleomargarin .	20 Proz.
Premier Jus . .	20 „	Premier Jus . .	30 „	Premier Jus . .	40 „
Neutrallard . .	15 „	Neutrallard . .	8 „	Hartfett . . .	10 „
Sesamöl. . . .	10 „	Hartfett . . .	7 „	Sesamöl. . . .	10 „
Erdnußöl;. . .	10 „	Cocosöl	10 „	Sojabohnenöl .	20 „
Baumwollsaatöl	5 „	Sesamöl. . . .	10 „		
		Sojabohnenöl .	15 „		
	100 Proz.		100 Proz.		100 Proz.

Margarine, hauptsächlich aus Pflanzenfetten bestehend:

1. Qualität		2. Qualität		3. Qualität	
Cocosöl	70 Proz.	Cocosöl	45 Proz.	Palmkernöl .	50 Proz.
Neutrallard . .	10 „	Palmkernöl . .	20 „	Hartfett . . .	20 „
Sesamöl. . . .	10 „	Hartfett . . .	10 „	Sesamöl. . . .	10 „
Erdnußöl . . .	5 „	Sesamöl. . . .	10 „	Sojabohnenöl .	20 „
Baumwollsaatöl	5 „	Baumwollsaatöl	5 „		
		Sojabohnenöl .	10 „		
	100 Proz.		100 Proz.		100 Proz.

b) Die Vorbereitung der Milch.

Die Milch ist in der Margarine der Träger des Geschmacks und Geruchs. Bei der Herstellung der Margarine verwendet man die Milch in vier verschiedenen Formen, als Vollmilch, Magermilch, Molken und Trockenmilch; dazu kommt noch die Verwendung einer Kunstmilch.

Vollmilch und Magermilch. Vollmilch wurde früher in verhältnismäßig großen Mengen, besonders für feinste Sorten verwendet. Während des Krieges und in der Nachkriegszeit hat die Verwendung wegen der wirtschaftlichen Verwendung des Rahmes zur Butterbereitung und wegen des hohen Preises bedeutend nachgelassen. Heute ist die Verwendung von Magermilch allgemein.

Molken. Die Magermilch wird heute vielfach vom Käsestoff befreit, weil derselbe ein ausgezeichneter Nährboden für Mikroorganismen ist und seine Anwesenheit deshalb die Haltbarkeit der Margarine, besonders in der warmen Jahreszeit, bedeutend herabsetzt.

Zur Abscheidung des Caseins gibt man die Magermilch in eine mit Wassermantel versehene Wanne mit stark gewölbtem Boden. Darin wird die Milch

auf 25° erwärmt und auf je 100 l mit 50 ccm einer 2 proz. wäßrigen Lösung von Käselab versetzt. Nach gutem Durchmischen läßt man $1/2$ Stunde stehen und schneidet das ausgeschiedene Casein mit einem besonders gebauten Apparat, der aus einer Reihe von parallelen Messern besteht, in Streifen. Die Streifen sinken zu Boden; sie werden mit einer Krücke herausgefischt und mit der Hand ausgedrückt.

Trockenmilch. Die Trockenmilch, d. h. eine Magermilch, die durch Eindampfen des Wassers beraubt ist und ein weißes, trocknes Pulver darstellt, wird heute vielfach angewendet, und zwar aus denselben Gründen wie die Magermilch. Sie bedarf vor ihrer Verwendung in der Margarineindustrie der Auflösung in Wasser. Das Auflösen bereitete früher erhebliche Schwierigkeiten, da die älteren Verfahren eine Trockenmilch lieferten, die nur schwer in Wasser zur Lösung zu bringen war; meist bildete sich nur eine wenig stabile Suspension, die sich sehr rasch wieder in Trockensubstanz und Wasser trennte. Die heutige Trockenmilch dagegen ist in Wasser vollkommen löslich, immerhin bedeutet das Auflösen erheblicher Mengen Trockenmilch eine zeitraubende Arbeit. Nach *Pollatschek*[1] verrührt man die Trockenmilch in einem gewöhnlichen Butterfaß mit der gleichen Menge Wasser zu einer gleichmäßigen, dicken Flüssigkeit, die sich durch Verdünnen mit Wasser bequem auf die gewünschte Konzentration bringen läßt, ohne daß sich feste Teile wieder absetzen.

1. Das Pasteurisieren der Milch.

Die Anlieferung der Milch zur Fabrik erfolgt fast ausschließlich in den gewöhnlichen Milchkannen, also in Gefäßen, die nicht luftdicht abgeschlossen sind und daher Fremdkörpern, insbesondere unerwünschten Mikroorganismen Zutritt zur Milch gestatten. Da aber von der Reinheit der Milch, insbesondere der Abwesenheit dieser unerwünschten Organismen der ganze Erfolg der Fabrikation in bezug auf Geruch, Geschmack und Haltbarkeit des Endproduktes abhängt, ist es unbedingt erforderlich, diese Organismen in möglichst großem Umfange abzutöten. Aber das Pasteurisieren hat für die Margarineindustrie noch eine andere Bedeutung. Man will nicht nur von außen hinzugekommene, fremdartige Mikroorganismen abtöten, sondern auch gewisse Arten von Bakterien vernichten, die von Natur in der Milch enthalten sind. Diese letzteren Bakterien würden bei der späteren Säuerung oder Reifung der Milch (siehe den nächsten Abschnitt) ihre eigne Entwicklung fortsetzen und das Ergebnis dieses Prozesses erheblich stören. Man will nämlich den Säuerungsprozeß in einer ganz bestimmten Richtung leiten; deshalb muß man auch diese in der Milch an sich schon enthaltenen Bakterien abtöten. Beides geschieht durch das Pasteurisieren, d. h. durch ein mehr oder weniger langes Erhitzen der Milch auf etwa 75° bis 80°. Bei dieser Temperatur werden besonders widerstandsfähige Mikroorganismen nicht vernichtet; das würde erst bei einer Dauererhitzung auf eine wesent-

[1] Die Fabrikation der Margarine, Stuttgart 1923, S. 36.

lich höhere Temperatur erfolgen. Andererseits verändert sich bei einer solchen Temperatur die Milch chemisch und physiologisch so sehr, daß sie Eigenschaften annimmt, die sich in der Margarine unangenehm bemerkbar machen. Als Kompromiß hat man die genannte Temperatur von 75° bis 80° als für die Margarinefabrikation geeignet gewählt, bei der einerseits die Milch genügend keimfrei wird, andererseits die Eigenschaften der frischen Milch behält.

Man pasteurisiert die Milch nach zwei verschiedenen Verfahren, einem Dauerverfahren oder einem kontinuierlichen Verfahren; beide Arten haben gewisse Vor- und Nachteile.

Bei dem Dauerverfahren erhitzt man die Milch in einer größeren Menge längere Zeit auf eine verhältnismäßig niedere Temperatur, beim kontinuierlichen Verfahren in sehr dünner, fließender Schicht sehr kurze Zeit auf eine höhere Temperatur; im allgemeinen dürfte sich heute das letzte Verfahren als das wirtschaftlichere mehr eingeführt haben.

2. Dauerverfahren.

Es ist unzweifelhaft, daß das Dauerverfahren dem kontinuierlichen gegenüber in bezug auf die keimtötende Wirkung und die Beschaffenheit des Endproduktes wesentliche Vorteile hat. Andererseits ist das Dauerverfahren wirtschaftlich unterlegen, weil es mehr Wärme verbraucht, mehr Zeit in Anspruch nimmt und die Festlegung einer großen Milchmenge während dieser langen Zeit verlangt, also mehr Kapital erfordert. Es ist ferner schwierig, sehr große Milchmengen so innig durchzumischen, daß praktisch an jeder Stelle des ganzen Volumens die gleiche Temperatur herrscht; es besteht immer die Gefahr, daß an den Heizwandungen lokale Überhitzung stattfindet, die einen Teil der Vorteile des Dauerverfahrens wieder aufhebt.

Die Ausführung des Dauerverfahrens ist sehr einfach. Die Milch wird in ein die ganze Menge der Milch fassendes Gefäß aus verzinntem Kupfer- oder Eisenblech gebracht, das mit einem Wassermantel und einem gut wirkenden Rührwerk ausgestattet ist. Durch Einleiten von direktem Dampf in den Wassermantel bringt man die Temperatur der Milch unter Rühren auf 70°, stellt dann die Dampfzufuhr und das Rührwerk ab und läßt zwei Stunden stehen. Während dieser Zeit muß man durch zeitweises Erneuern der Dampfzufuhr dafür sorgen, daß die Temperatur von 70° erhalten bleibt; die Isolierfähigkeit des Wassermantels ist für die Erhaltung der Temperatur nicht ausreichend.

3. Kontinuierliches Verfahren.

Das kontinuierliche Verfahren vermeidet alle Nachteile des Dauerverfahrens, verzichtet dagegen auf einen, wenn auch bei sachgemäßer Ausführung sehr geringen Teil der keimtötenden Wirkung und Erhaltung der ursprünglichen Eigenschaften der Milch. Daher hat es in modernen Margarinefabriken das Dauerverfahren fast vollständig verdrängt.

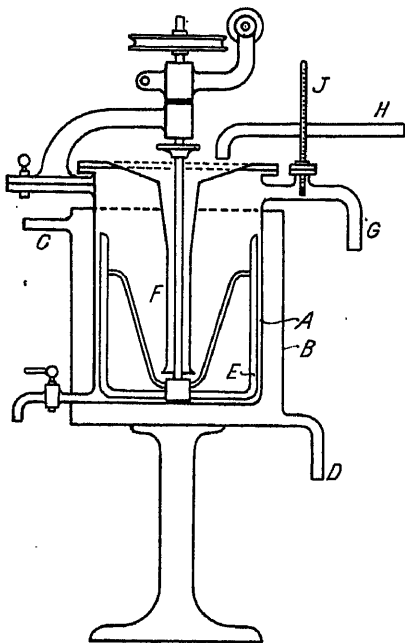
Für das Verfahren sind eine große Anzahl Apparate konstruiert worden, die einander im Prinzip gleichen. Wir wollen uns daher auf die Beschreibung der Bauart und Wirkungsweise eines älteren, einfachen und eines modernen, recht komplizierten Apparates beschränken.

Einen älteren Apparat zeigt schematisch Fig. 13. Er besteht aus einem zylindrischen Gefäß *A*, das von einem Dampfmantel *B* umgeben ist; der Dampfeintritt erfolgt bei *C*, der Kondenswasseraustritt bei *D*. In dem Gefäß *A* befindet sich ein Rührer *E*. Der obere Boden von *A* ist als Trichter ausgebildet, an den ein die Rührerwelle umgebendes Rohr *F* ansetzt, das bis dicht vor den unteren Boden von *A* reicht. Am oberen Rand von *A* befindet sich ein weites Ablaufrohr *G*; in den Ablauf ist ein Thermometer *J* eingesetzt.

Fig. 13.

Die zu erhitzende Milch läuft von dem Rohr *H* auf den Trichter und durch das Rohr *F* auf den Boden. Hier wird sie durch den Rührer in dünner Schicht auf den erhitzten Boden verteilt, steigt infolge der Zentrifugalkraft und durch die Schrägstellung der Rührflügel in dünner Schicht an der heißen Wandung von *A* in die Höhe und verläßt den Apparat bei *G*. Die Einstellung der Temperatur der abfließenden Milch erfolgt durch Regulierung der Dampfzufuhr und des Milchzuflusses.

Dieser Apparat hat wesentliche Nachteile. Die Milch wird in einer immerhin mehr als 1 cm dicken Schicht über den Boden und die Wandungen verteilt, ohne daß sie dabei ihre Fließrichtung wesentlich ändert. Sie wird also auf ihrem ganzen Wege durch den Apparat nicht oder nur sehr unvollkommen durchgemischt. Es besteht daher die Gefahr, das einzelne Teile der Milch an der heißen Wandung höher als gewünscht erhitzt werden, andere, nicht mit der Wandung in Berührung kommende Teile dagegen nur sehr wenig. Man erhält also praktisch am Ausfluß ein Gemisch von überhitzter und zu wenig erhitzter Milch, d. h. eine Milch, bei der die Keimtötung nur unvollkommen erfolgt ist, die aber leicht die unangenehmen Eigenschaften der überhitzten Milch zeigt.

Ein weiterer Nachteil des Apparates ist wirtschaftlicher Art. Um eine einigermaßen rasche Durchflußgeschwindigkeit zu erreichen, muß man recht große Dampfmengen anwenden, die zum Teil aus *D* ungenutzt entweichen; außerdem verläßt die Milch den Apparat mit ungefähr 80 bis 85°; die ganze mitgeführte Wärmemenge entweicht ebenfalls ungenutzt und muß durch den Kühler bewältigt werden, was einen erheblichen Bedarf an Kühlmittel bedeutet.

Alle diese Nachteile vermeidet der in Fig. 14 abgebildete Apparat[1]. Er führt die Milch in einer viel dünneren, nur wenige Millimeter dicken Schicht durch den Apparat. Er erreicht ferner durch vielfache Richtungsänderung der Milch eine vollkommene Durchmischung selbst dieser sehr

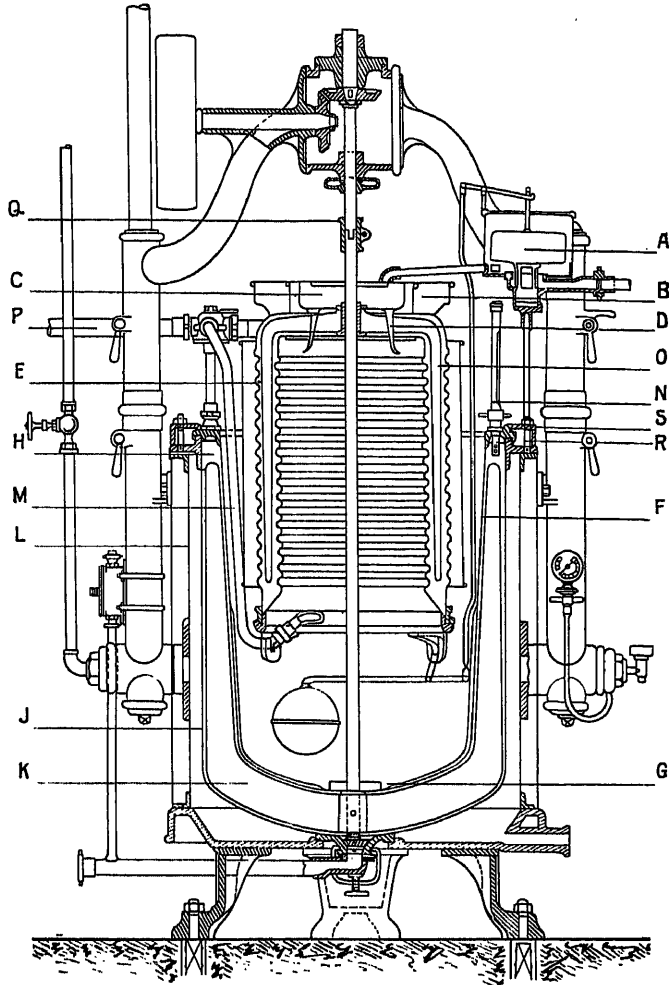



Fig. 14.

dünnen Schicht und vermeidet so lokale Überhitzung und das Ausbleiben der Erhitzung einzelner Milchpartien. Ferner benutzt er die Wärme der abfließenden Milch zu einer Vorwärmung der frischen Milch und erreicht dadurch gleichzeitig eine Abkühlung der erhitzten Milch. Dadurch wird eine ganz wesentliche Ersparnis an Dampf und Kühlmittel erreicht.

[1] Von der Firma *E. Ahlborn*, Hildesheim.

Bei diesem Apparat sind der Dampfbehälter außen angeordnet und innerhalb des Dampfbehälters zwei Milchkessel, zwischen denen die Milch durch schnelllaufende Rührflügel kreisend in die Höhe bewegt wird. Der Vorwärmeapparat ist in den inneren Milchkessel hineingeschoben; er ist doppelwandig und kann so sehr klein gehalten werden. Der Wärmeaustauschapparat ist räumlich von dem eigentlichen Erhitzer getrennt; Isolierschichten sind daher unnötig. Der Lauf der Milch durch den Apparat ist folgender: Aus dem Vorratsgefäß tritt sie in einen Topf *A*, in dem die Durchflußmenge geregelt wird. Dieser Topf hat drei Auslauftüllen, von denen die beiden äußeren die Milch auf den Verteilungsrand *B*, die innere sie in einen sich mit der Welle drehenden zweiten Topf *C* geben. Von dem Verteilungsrand läuft die Milch auf die äußere Fläche des Rieselers *E*, aus dem zweiten Topf wird sie durch dessen Drehung auf die innere Fläche des Rieselers geschleudert. Die Flächen des Rieselers vereinigen sich unten zu einem scharfen Rand. Die beiden Milchströme vereinigen sich hier und laufen in den inneren Kessel und von diesem durch das Loch *G* in den Erhitzungsraum. Hier wird die Milch gegen die außen liegende Erhitzungsfläche *J* geführt, steigt durch die Wirkung des Rührers *K* an ihr in die Höhe und gelangt in das geschlossene Rohr *H*. In diesem Rohr ist in der Höhe der Oberkante des Apparates ein Vierwegehahn eingebaut. Die Milch fließt bei entsprechender Stellung des Hahnes in einem Rohr *M* innerhalb des Apparates wieder abwärts und gelangt von unten her zwischen die beiden Flächen des Rieselers. Hier wird sie durch ein zweites Rührwerk *O* durchgemischt und gibt beim Aufwärtssteigen ihre Wärme zum Teil an von oben an den Außenwänden herabfließende kalte Milch durch die sehr dünnen Wandungen ab. Die Milch erleidet also in diesem Apparat viermalige Umkehrung ihrer Richtung: Abwärtsfließen am Rieseler, wobei ihre Vorwärmung und die Kühlung der fertig pasteurisierten Milch stattfindet, Aufwärtsströmen an den Heizflächen des Dampfgefäßes, Abwärtsfließen in einem geschlossenen Rohr und Aufwärtsfließen zwischen den beiden Flächen des Rieselers, wobei ihre Kühlung und Vorwärmen der Frischmilch erfolgt. Trotz der anscheinenden Kompliziertheit des Apparates ist er leicht zu reinigen, was hauptsächlich dadurch erreicht wird, daß die beiden Wände des Rieselers schnell voneinander getrennt werden können.

Nach *Martiny*[1] ist die Wirkung des Apparates in bezug auf Schnelligkeit, keimtötende Kraft, Erhaltung des Frischmilchcharakters und Wärmeausbeute ausgezeichnet. Die Durchflußzeit der Milch ist nur 30 Sekunden, der Apparat leistet 1500 bis 2000 Liter in der Stunde. Trotz der hohen Durchflußgeschwindigkeit ist die keimtötende Wirkung sehr groß:

Versuch	Keimzahl der rohen Milch	Keimzahl der erhitzten Milch	
		vor dem Wärmeaustauscher	nach dem Wärmeaustauscher
a	3 270 000	253	650
b	5 704 000	410	4340
c	577 000	627	855
d	750 000	184	217

[1] Molkerei-Zeit. 1907, Nr. 35.

Es erwies sich durch die *Storch*sche Reaktion, daß die Milch eine Zunahme der Haltbarkeit von 8 bis 10 Stunden gegenüber der Rohmilch erfahren hatte. Es ergab sich ferner, daß bei der Vorwärmung ein Temperaturgefälle von etwa 35,5° gewonnen wurde, daß die Dampferhitzung nur 39° zu leisten hatte und daß bei der Rückkühlung etwa 37° wieder abgegeben wurden. Es zeigt sich, daß durch den Wärmeaustausch etwa die Hälfte der ohne Wärmeaustausch erforderlichen Wärmemenge gespart werden kann.

Bei allen kontinuierlich arbeitenden Pasteurisierapparaten ist zweierlei zu beachten, was leider oft vernachlässigt wird. Es ist unbedingt erforderlich, daß bei der Inbetriebnahme die abfließende Milch solange erneut in den Apparat gegeben wird, bis sie konstante Temperatur hat. Es ist immer damit zu rechnen, daß die zuerst ausfließende Milch nicht genügend erhitzt und demgemäß nicht genügend entkeimt ist. Nehmen wir bei einem Keimgehalt von 5 000 000 der rohen und von 500 der pasteurisierten Milch an, daß auch nur 1 Proz. rohe Milch in die pasteurisierte Milch gelangt, so würde das den Keimgehalt der pasteurisierten Milch bereits von 500 auf 50 495 erhöhen. Es ist ferner erforderlich, daß der Apparat bei Stillegung sofort entleert wird, da immer die Gefahr besteht, daß die letzten, im Apparat verbleibenden Milchmengen überhitzt werden.

4. Das Kühlen.

Nach dem Pasteurisieren muß die Milch sofort auf eine möglichst niedrige Temperatur abgekühlt werden. Das geschieht meist durch Berieselungskühler, die innen von einem Kühlmittel durchflossen sind und auf deren Außenwandungen die Milch herabfließt. Die Kühler sind entweder zylinderförmig oder plattenförmig ausgebildet und in ihrem oberen Teil durch Brunnenwasser, in ihrem unteren durch Sole kühlbar; diese Vorkühlung durch Wasser ergibt eine erhebliche Ersparnis an künstlicher Solekühlung, also letzten Endes an Kohle. Eine Pumpe zum Zubringen der Milch zum Kühler ist meist nicht erforderlich, da die modernen Pasteurisierapparate so konstruiert sind, daß sie die abfließende Milch auf eine zur Beschickung des Kühlers erforderliche Höhe fördern. Das ist insofern wichtig, als Milchleitungen täglich gründlich gereinigt werden müssen und Pumpen immer umständlich zu reinigende Apparate sind.

5. Die Säuerung und Reifung der Milch.

Eine Margarine, die mit ungesäuerter Milch hergestellt ist, wird nur einen ganz schwachen butterähnlichen Geschmack und Geruch haben. Der wünschenswerte ausgeprägte Geschmack und Geruch der Butter wird ihr erst durch gesäuerte Milch verliehen, und zwar durch eine Milch, deren Säuerung in einer ganz bestimmten Richtung und bis zu einem ganz bestimmten Grad geleitet ist. Die Margarineindustrie lehnt sich hierbei eng an die Butterfabrikation an, bei der man die Erfahrung machte, daß gesäuerter Rahm eine wesentlich bessere Butter liefert als Süßrahm.

Bei der Säuerung will man hauptsächlich die Milchsäuregärung zur Entwicklung bringen und die übrigen Nebengärungen möglichst vermeiden. Die Abtötung derjenigen Bakterien, die diese Nebenerscheinungen hervorbringen, ist ein Hauptzweck des Pasteurisierens; da man dabei auch die Milchsäurebakterien abtötet, müssen sie nach dem Pasteurisieren der Milch künstlich wieder zugesetzt werden. Diese Milchsäurebakterien sollen möglichst frei von fremden Bakterien sein, sie müssen demgemäß bis zur größten Reinheit, den sog. Reinkulturen künstlich gezüchtet werden. Diese Züchtung ist eine recht umständliche Arbeit, die in Speziallaboratorien vorgenommen wird. Diese Institute bringen die Kulturen in einer handlichen und haltbaren Form in den Handel.

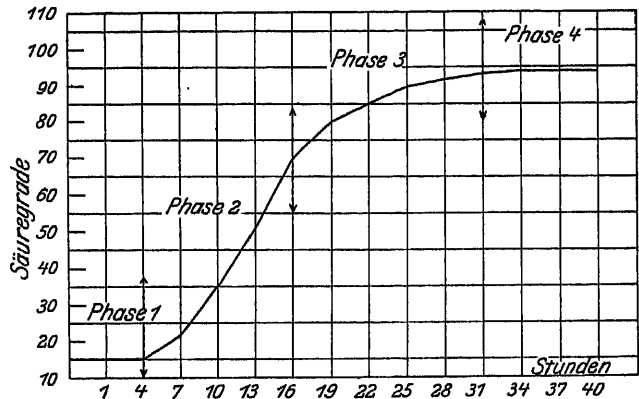
Die Erkenntnis, daß die Milchsäuregärung eine von Mikroorganismen bewirkte Umsetzung ist, verdankt die Wissenschaft dem Begründer der Gärungsphysiologie *L. Pasteur*, der in saurer Milch ein kleines, in der Mitte leicht eingeschnürtes, vielfach Ketten bildendes Stäbchen fand, das er „ferment lactique" nannte. Dieses Bacterium wurde längere Zeit für den einzigen Erreger der Milchsäuregärung gehalten, bis durch eine Reihe von Forschern festgestellt wurde, daß es eine beträchtliche Anzahl von Milchsäurebakterien gibt. Es wurde dann von *Leichmann* gefunden, daß ein Bacterium dieser ganzen Klasse wiederum ganz besonders zur Milchsäuregärung geeignet ist, dieses wurde nach ihm Bacterium lactis acidi Leichmann benannt. Eine Reinkultur dieses Bacteriums verwendet man heute fast ausschließlich zur Säuerung der Milch.

Derartige Reinkulturen haben zuerst im Jahre 1890 Verwendung gefunden; in Dänemark, dem klassischen Land der Butterbereitung, auf Grund von Versuchen von *V. Storch*, in Deutschland von *H. Weigmann*. Wann sie zuerst Eingang in die Margarinefabrikation gefunden haben, ist nicht bekannt; es wird aber kaum wesentlich später gewesen sein.

Die Reinkulturen kommen in flüssiger und in fester Form in den Handel. Heute wird wohl mehr die feste Form angewandt, da diese haltbarer ist. In der flüssigen Form, also auf einem Nährboden, wachsen die Bakterien beim Aufbewahren der Reinkultur naturgemäß weiter, und es besteht die Gefahr, daß das Wachstum in einer unerwünschten Richtung erfolgt und daß die oben erwähnten, auch bei Reinkulturen niemals ganz zu vermeidenden Nebenbakterien zur stärkeren Entwicklung kommen. Der Entwicklungszustand der Bakterien ist also bei flüssigen Kulturen je nach Alter und Verwahrungsart ganz verschieden, und deshalb die mit ihnen erzielten Resultate ungleichmäßig. Man tut gut, flüssige Kulturen vor dem Gebrauch nach den unten angegebenen Verfahren auf ihre Wirkung sorgfältig zu prüfen. Diese Übelstände vermeidet man bei den festen, trocknen Kulturen. Bei ihnen haben die Bakterien keine Möglichkeit zu wachsen, da ihnen der Nährboden fehlt. Sie befinden sich gewissermaßen in einem schlafenden Zustand und erlangen ihre Lebefähigkeit erst wieder, wenn sie auf einen geeigneten Nährboden gebracht werden. Die trocknen Reinkulturen werden hergestellt, indem man die flüssige Kultur mit indifferenten Mitteln, wie

Stärke, Lactose, Trockenmilch, Kalk, Gips usw. mischt, und die entstehende Paste bei möglichst niederer Temperatur, am besten im Vakuum trocknet; ein erhebliches Erwärmen, selbst im Vakuum, zerstört die Milchsäurebakterien. Nach *Lorentz*[1] mischt man eine Reinkultur mit einer 4 proz. Lösung von Lactose in Wasser und gibt zu je 75 ccm dieser Mischung 200 g Kartoffelstärke und 50 g Lactose. Das Gemisch wird dann bei 30° getrocknet. Nach einem anderen Verfahren verwendet er als Aufsaugemittel Gips. Er erreicht dadurch, daß er die zur Abbindung des Gipses erforderliche Wassermenge nicht durch Trocknen zu entfernen braucht. Er verkürzt also die Zeit des Trocknens und damit auch die Dauer des gefährlichen Erwärmens. *Löloff* und *Meyer*[2] erreichen dasselbe, indem sie durch Zentrifugieren der Reinkultur das Casein, in dem sich die größte Menge der Bakterien vorfindet, von den bakterienarmen Molken abtrennen und das Casein nach dem Vermischen mit wenig Aufsaugemittel trocknen; dadurch wird das Entfernen der Molken durch Trocknen hinfällig.

Fig. 15.

M. Grimm[3] hat festgestellt, daß das Wachsen der Milchsäurebakterien, und die Zunahme der Milchsäure in einer mit Bact. lactis acidi Leichmann geimpften Milch, gleichgültig mit welcher Menge Bacterium geimpft wurde, nicht gleichförmig verläuft, sondern in vier Phasen, die deutlich voneinander unterschieden werden können. In der ersten Phase, der Anpassungsphase, die von der Impfung bis etwa $4^1/_2$ Stunden nach derselben dauert, findet eine starke Vermehrung der Bakterien statt, jedoch keine Erzeugung von Milchsäure. In der zweiten Phase, die etwa 12 Stunden dauert, ist eine fortschreitend zunehmende Lebenstätigkeit der Bakterien, und eine zunehmende Milchsäurebildung zu beobachten, die etwa in der 14. Stunde nach der Impfung ihren Höhepunkt erreicht; dieses ist die Phase der steigenden Lebenstätigkeit der Bakterien. Die dritte Phase ist durch ein ständiges Fallen des Säurebildungsvermögens gekennzeichnet; sie dauert etwa 18 Stunden. Etwa 32 Stunden nach der Impfung beginnt die vierte Phase, in welcher die Bakterien sich zwar weiter

[1] Engl. Pat. 7898 (1896).
[2] D. R.-P. Nr. 210988 (1907).
[3] Zentralbl. f. Bakteriol., Parasitenk. u. Infektionskrankh., Abt. II, Bd. **32**, S. 65—70. 1912.

vermehren, die Fähigkeit, Milchsäure zu bilden jedoch vollständig einbüßen. Ein Bild der Milchsäureentwicklung, bei dem man die vier Phasen deutlich unterscheiden kann, zeigt die Kurventabelle Fig. 15.

Die Beobachtungen wurden bei 35° gemacht; andere Temperaturen verschieben naturgemäß das Bild ganz wesentlich. Bei niedrigerer Temperatur werden die Phasen größer, bei höherer kleiner; durch Kühlung in Eis kann man die Entwicklung an jeder Stelle praktisch zum Stillstand bringen.

Bei der Bereitung und Fortführung der Mutterkultur ist es wichtig, die Weiterimpfung in der zweiten Phase, derjenigen der steigenden Lebenstätigkeit vorzunehmen. Ist man dazu nicht in der Lage, weil etwa diese Phase in die Nachtzeit fällt, so muß man die Entwicklung durch Einstellen in Eis bis zum nächsten Tag hemmen.

Wie jeder in der Margarineindustrie verwendete Stoff, so müssen auch die Reinkulturen laufend auf ihre Eigenschaften geprüft werden. Die Prüfung muß sich erstrecken auf die Reinheit, die Lebefähigkeit und Gärkraft, die Fähigkeit, beim Weiterimpfen gleichmäßige Resultate zu erzielen, und auf die Eigenschaft, der Milch den in der Margarine gewünschten Geschmack und Geruch zu erteilen[1].

Reinheit: Zur Prüfung auf Reinheit wird die Kultur auf Agar geimpft und so weit verdünnt, daß die Fremdbakterien zur vollen Entwicklung kommen können. Dann werden die Bakterien 8 Stunden bei 38° der Entwicklung überlassen, und nun die Zahl und Art der Bakterien unter dem Mikroskop festgestellt. Wenn auch die Kultur möglichst frei von Fremdbakterien sein soll, so schaden doch deshalb geringe Beimengungen nicht, weil die Entwicklung der Milchsäurebakterien in pasteurisierter Milch, und das Ansteigen der Milchsäurekonzentration so schnell ist, daß die Fremdkörper gar nicht erst zur Entwicklung kommen, und trotz ihrer Anwesenheit eine brauchbare Säuerung entsteht.

Lebefähigkeit und Gärkraft: Eine gute Reinkultur muß ihre durch das Trocknen lahmgelegte Lebefähigkeit beim Einbringen in Milch bei 20° bis 30° schnell wieder erlangen und muß dann beim Weiterimpfen, selbst in großer Verdünnung, die neue Milch rasch zum Gerinnen und auf einen bestimmten Säuregrad bringen. Man macht eine derartige Impfung und läßt 24 Stunden bei 25° stehen; von dieser Kultur impft man auf neue Milch und läßt wiederum 24 Stunden bei 25° stehen. Mit dieser Kultur macht man verschieden starke Mischungen mit Milch, indem man zu je 100 ccm Milch 0,01, 0,001, 0,0001 ccm Kultur gibt und diese Zweigkulturen wiederum 24 Stunden bei 25° stehen läßt. Dabei muß noch Gerinnung aller Zweigkulturen stattfinden, und die Titration mit $^{n}/_{10}$ Natronlauge muß noch einen Verbrauch auf 25 ccm Milch von mehr als 17 ccm ergeben.

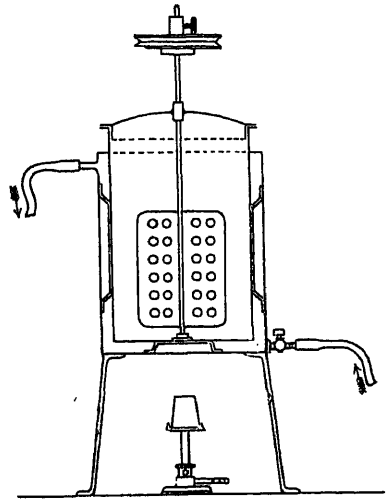
[1] *W. Clayton*, Margarine, London 1920.

Gleichmäßigkeit der Wirkung[1]: *J. A. Mahrinoff*[1] hat nachgewiesen, daß die Menge Mutterkultur, mit welcher man impft, in weiten Grenzen keinerlei Einfluß auf die Geschwindigkeit der Milchsäurebildung hat. Er impfte verschiedene Mengen Milch mit der gleichen Menge Mutterkultur und fand in der geimpften Milch nach Verlauf der gleichen Zeit praktisch dieselbe Menge Milchsäure. Zum Impfen verwendete er eine Platinöse, die ziemlich genau stets dieselbe Menge Mutterkultur überträgt; als Milchmengen verwendete er 20, 200, 1000 und 1500 ccm. Nach 14 Stunden fand er in dem Kolben mit

20 ccm Milch	= 6,57 g	Milchsäure	auf	1 l	berechnet
200 ccm „	= 6,75 g	„	„	1 l	„
1000 ccm „	= 6,66 g	„	„	1 l	„
1500 ccm „	= 6,75 g	„	„	1 l	„ .

Er führt diese Erscheinung auf die bei Milchsäurebakterien sehr lange Dauer der sog. Inkubationsperiode, d. h. derjenigen Periode, in welcher keine Milchsäureproduktion, sondern nur eine Vermehrung der Bakterien stattfindet, zurück. Diese Periode dauert etwa 6 Stunden, und es ist einleuchtend, daß eine so lange Zeit ausreichend ist, um selbst bedeutende Differenzen der Anfangsmenge des Impfmaterials auszugleichen.

Fig. 16.

Geruch- und Geschmackserzeugung. Für diese Prüfung können bestimmte Vorschriften nicht gegeben werden; es ist erforderlich, praktische Versuche mit Milch zu machen, und die Versuche mit verschiedenen Reinkulturen miteinander zu vergleichen. Bei manchen Reinkulturen hat die erste Impfung einen unangenehmen Geschmack und Geruch, der sich aber meist bei der weiteren Fortimpfung verliert. Derartige Reinkulturen sind also nach der ersten Impfung nicht zu verwerfen, sondern erst dann, wenn der fremde Geschmack und Geruch beim Fortimpfen erhalten bleibt.

6. Bereitung der Mutterkultur.

Es ist nicht angängig, die pulverförmige Reinkultur ohne weiteres mit der zur Margarinebereitung verwendeten Milch zu mischen; dieses Verfahren würde eine höchst ungleichmäßige Säuerung der Milch ergeben, und außerdem würde die Milch durch die Aufsaugesubstanz der Reinkultur (Kalk, Gips, Stärke usw.) verunreinigt werden. Man bedient sich zur Säuerung der Milch einer Mutterkultur, die man ganz unabhängig von der Fabrikationsmilch im Laboratorium folgendermaßen herstellt.

[1] *J. A. Mahrinoff*, Zentralbl. f. Bakteriol., Parasitenk. u. Infektionskrankh., Abt. II, Bd. **37**, S. 609—622. 1913.

Man sterilisiert 1 l Magermilch in einem kleinen Laboratoriumspasteurisierapparat (Fig. 16) 20 Minuten lang bei 95° und kühlt auf 30° ab. Die pasteurisierte Milch gießt man in ein 1 l fassendes, gut verzinntes, mit Deckel versehenes Blechgefäß (Fig. 17) und verrührt sie mit der halben Menge einer (meist 100 g enthaltenden) Packung Reinkultur, die man vorher mit einer kleinen Menge der Milch zu einer dünnen Paste angerieben hat. Dann läßt man verschlossen 18 Stunden bei 30° stehen. Die Milch ist dann geronnen und zeigt einen angenehm säuerlichen Geruch und Geschmack. Auch diese Kultur ist noch nicht für die Fabrikation geeignet, da sie noch die Fremdkörper der Reinkultur enthält; erst die nächste Impfung kann in der Fabrikation verwendet werden. Sie wird bereitet, indem man von der ersten Kultur mit einem flachen, peinlich sauberen Löffel die Rahmschicht abschöpft und einen Löffel voll der Kultur in einen Liter neuer, nach dem oben angegebenen Verfahren pasteurisierter Milch gibt, gut verrührt und wiederum 18 Stunden bei 30° stehen läßt. Diese Kultur ist dann wiederum geronnen und zeigt den gleichen Geruch und Geschmack, meist noch etwas ausgeprägter. Von dieser Kultur entfernt man wiederum die Rahmschicht, entnimmt ihr einen Löffel voll zur Weiterimpfung für die nächste Kultur und gibt den Rest (also die Hauptmenge) in die Fabrik zur Säuerung der Fabrikationsmilch. So impft man fortlaufend die Kulturen weiter und gibt jedesmal den Rest in die Fabrik.

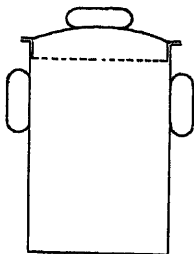



Fig. 17.

Bei dem fortwährenden Weiterimpfen der Reinkultur degenerieren die Milchsäurebakterien allmählich, und die Fremdbakterien überwuchern. Das macht sich bald in einer Abnahme der Säurefähigkeit und in dem Auftreten eines unerwünschten Geschmacks und Geruchs der Kultur bemerkbar. Es muß dann eine neue Kulturreihe mit neuer Trockenkultur begonnen werden. Man wartet aber nicht, bis diese Störungen auftreten, sondern beginnt zweckmäßig jede Woche mit einer neuen Kulturreihe. Die Kulturmenge von einem Liter ist für mittlere Margarinefabriken, in denen täglich etwa 500 l Milch gesäuert werden, ausreichend; bei größerem Milchverbrauch muß man die Mutterkultur entsprechend vergrößern.

7. Die Säuerung der Fabrikationsmilch.

Die Fabrikationsmilch befindet sich nach dem Pasteurisieren in Milchwannen. Es sind kupferne Gefäße von rechteckigem Querschnitt, deren Boden meist gewölbt ist. Sie besitzen einen Wassermantel, der mit gewöhnlichem Brunnenwasser und mit Kühlwasser (etwa + 1°) gespeist werden kann (Fig. 18). Die Säuerung wurde früher bei mäßiger Wärme (etwa 30°) vorgenommen; es hat sich aber herausgestellt, daß eine niedrigere Temperatur (etwa 15°) bessere Resultate ergibt. Die Milch wird mit der aus dem Laboratorium kommenden Mutterkultur gut verrührt und stehen gelassen. Wie weit man die Säuerung führt, ist ganz verschieden, sie richtet sich ganz nach den Erfahrungen des Fabrikanten und auch nach der Sorte

der herzustellenden Margarine. Gewöhnlich wird der Fortschritt der Säuerung durch den Geschmack und Geruch kontrolliert; da man dabei aber individuelle Beeinflussung und ungleichmäßige Resultate befürchten muß, ist es zweckmäßig, die erfahrungsgemäß günstige Säuerung durch Titration mit $^{n}/_{4}$ Natronlauge festzulegen und dann laufend die Säuerung bis zum Erreichen des festgelegten Titers durchzuführen. Nach beendeter

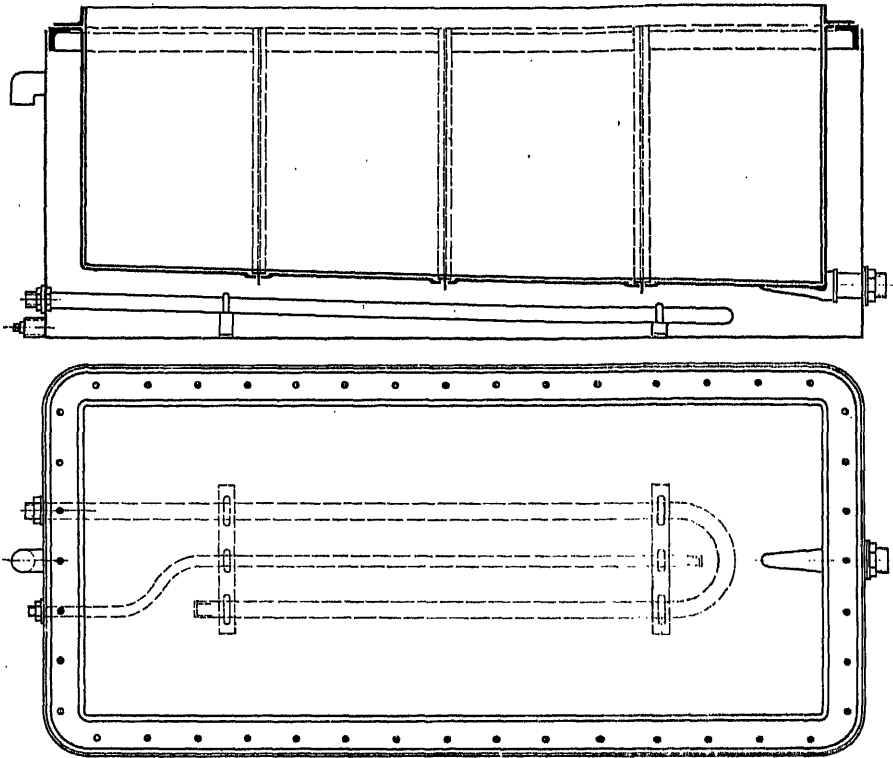



Fig. 18. Milchsäuerungswanne. (Harburger Eisen- und Bronzewerke A.-G., Harburg.)

Säuerung muß die Milch entweder sofort weiterverarbeitet oder so weit heruntergekühlt werden, daß eine Säurevermehrung praktisch nicht mehr erfolgt.

Bevor die gesäuerte Milch zur weiteren Verarbeitung gelangt, wird sie mit der erforderlichen Menge Eigelb oder Eigelbersatzmittel gut verrührt; auch andere Zusätze (vgl. Kap. 4) werden oftmals in diesem Fabrikationsstadium zugegeben.

c) Das Kirnen.

Wie wir bereits erwähnten, ist die Hauptaufgabe der Margarinefabrikation, die fettartigen Bestandteile und die Milch in eine so innige Mischung zu bringen, daß sie sich später weder freiwillig noch durch mechanische

Mittel wieder zu trennen vermögen. Fett und Milch sind ineinander praktisch unlöslich; eine Mischung durch Auflösen der beiden Bestandteile ineinander ist also ausgeschlossen. Deshalb emulgiert man sie miteinander, d. h. man verteilt den einen Bestandteil (das Fett) so fein in dem andern (der Milch), daß der feinverteilte Teil infolge seiner Oberflächenspannung in dem anderen suspendiert bleibt. Und zwar treibt man die Verteilung so weit, daß der Durchmesser der einzelnen Fetteile nicht größer als 0,01 bis 0,0016 mm ist. Das kann man auf zweierlei Weise erreichen, durch langdauerndes, kräftiges Rühren des Gemisches oder, indem man dasselbe unter hohem Druck durch einen sehr engen Raum preßt. Obgleich das letztere Verfahren einfacher ist, weniger Kraft beansprucht und den großen Vorteil hat, daß es sich kontinuierlich gestalten läßt, wird doch in der Margarineindustrie aus den unten angeführten Gründen hauptsächlich das erstere Verfahren, also das Emulgieren durch kräftiges Rühren, ausgeübt.

Fig. 19. Kirne.
(Harburger Eisen- und Bronzewerke A.-G., Harburg.)

Der hierzu dienende Apparat ist die sog. Kirne (Fig. 19). Sie besteht aus einem ovalen, gut verzinnten Eisengefäß *A*, das von einem Wassermantel *B* umgeben ist. Dieser Mantel kann durch Dampf geheizt und durch Wasser gekühlt werden. In dem ovalen Innengefäß befinden sich zwei kräftige, um 90° gegeneinander versetzte Rührer *C*, von denen jeder fast bis an die Welle des anderen Rührers heranreicht. Die Rührer sind vielfach durchbohrt und ebenfalls gut verzinnt; sie laufen in verschiedener Richtung. In der Höhe des Bodens befindet sich ein weites, meist als Schieber ausgebildetes Auslaßventil *D*. Der Deckel ist zum Teil aufklappbar; der Schluß des Deckels erfolgt auf einem Gummiring durch Preßschrauben. Der Deckel trägt ferner noch folgende Armaturen: je einen Einlaufstutzen für Fettgemisch und Milch *E*, *F*, ein Thermometer *G* und ein Schauglas *H*. Der Antrieb ist meist beiderseitig; die Regulierung der Rührergeschwindigkeit erfolgt durch Schlüpfen des Riemens. Der Apparat wird normalerweise in drei Größen gebaut, von 750, 1500 und 2000 l Fassungsraum.

In die Kirne wird die auf eine ganz bestimmte Temperatur gebrachte Milch eingebracht, und darauf das ebenfalls genau temperierte Fettgemisch unter vollem Rühren einfließen gelassen. Man nimmt etwa auf 200 bis 300 l Milch 800 kg Fettgemisch. Dann wird der Wassermantel gekühlt und Thermometer und Schauglas beobachtet. Anfangs sinkt die Temperatur langsam; am Schauglas, gegen das fortwährend ein Teil des Gemisches geschleudert wird, kann man einen Beschlag beobachten, der zuerst fast durchsichtig und stark gelb gefärbt ist, dann allmählich undurchsichtiger und heller wird und schließlich als zähe Schicht das ganze Schauglas bedeckt. Am Thermometer beobachtet man nach den anfänglichen Sinken plötzlich ein Steigen um mehrere Grad. Dieses Steigen zeigt das allmähliche, teilweise Erstarren der Fetteile an; ist ein großer Teil des Fettes erstarrt, so fällt die Temperatur wieder. Damit ist die Emulsion vollendet und wird durch den Ablaufstutzen unter Verminderung der Rührergeschwindigkeit herausgelassen. Die Emulsion, die etwa das Aussehen einer etwas dünn geratenen Mayonnaise hat, muß nun durch plötzliches Abkühlen zum völligen Erstarren gebracht werden (siehe den nächsten Abschnitt).

Die Bildung der Emulsion erfolgt bei einzelnen Fetten nicht so glatt. Sie wird dann vielfach dadurch unterstützt, daß man den Kirnprozeß in einem ganz bestimmten Stadium unterbricht und Eiswasser oder klein geschlagenes Eis, oft auch eine bestimmte Menge Kochsalz, in die Kirne gibt. Der ganze Kirnprozeß dauert etwa 20 bis 40 Minuten.

Wie man sieht, kann man mit der Kirne nur verhältnismäßig kleine Mengen Emulsion in einer Charge herstellen. Die Kirne muß nach der Fertigstellung einer Charge entleert und neu gefüllt werden, und die neue Füllung muß wiederum emulgiert und herausgelassen werden. Dadurch entsteht ein beträchtlicher Zeitverlust. Man hat daher frühzeitig versucht, den Kirnprozeß kontinuierlich zu gestalten, ohne damit bislang zu einem vollen Erfolg gelangt zu sein. Das kontinuierliche Kirnen besteht darin, daß man das Emulgieren durch Hindurchpressen des Gemisches durch feine Öffnungen bewirkt.

Der Apparat (Homogenisiermaschine) besteht meist aus einem Vormischer und einer mehrzylindrigen (meist 4) Preßpumpe, die das oberflächlich durchgerührte Milch-Fettgemisch aus einem am Austrittsende mit einem Achatrand versehenen Kopf ausdrückt. Auf dem Achatrand ist durch eine kräftige, verstellbare Feder eine Achatplatte aufgepreßt. Durch den engen Raum zwischen den beiden aufeinanderliegenden Achatflächen wird das Gemisch mit einem Druck von 200 bis 300 Atm hindurchgepreßt und gelangt dadurch in einen Zustand feinster Verteilung.

d) Das Kühlen der Margarineemulsion.

In der aus der Kirne bzw. der Homogenisiermaschine abfließenden Emulsion sind die Fetteile noch nicht vollständig erstarrt, die Emulsion ist noch ziemlich dünnflüssig. Das völlige Erstarren erfolgt durch Kühlung. Würde man die Emulsion der natürlichen Abkühlung überlassen, so würde das Erstarren sehr lange dauern, und während dieser langen Zeit würde die Emulsion Gelegenheit haben, sich zum Teil wieder in ihre Bestandteile zu

trennen, da jede flüssige Emulsion, so fest sie auch sein mag, bei längerem Stehen zum Teil zerfällt. Außerdem würde eine durch natürliche Abkühlung erstarrte Emulsion einen sehr festen Kuchen ergeben, der schwierig weiter zu bearbeiten wäre. Man muß also die flüssige Emulsion sofort nach ihrer Fertigstellung durch künstliche Kühlung plötzlich zum Erstarren bringen und gleichzeitig die erstarrte Emulsion so weit zerkleinern, daß der später folgende Knetprozeß keine Schwierigkeiten bietet. Das Kühlen kann man auf zweierlei Weise erreichen, durch ein Vermischen der Emulsion mit Eiswasser ($^1/_2$ bis 1°) oder durch Aufgeben der Emulsion auf eine gekühlte Fläche in dünner Schicht. Von den beiden Verfahren ist die Wasserkühlung, das sog. Doucheverfahren, das ältere, das Flächenkühlverfahren das

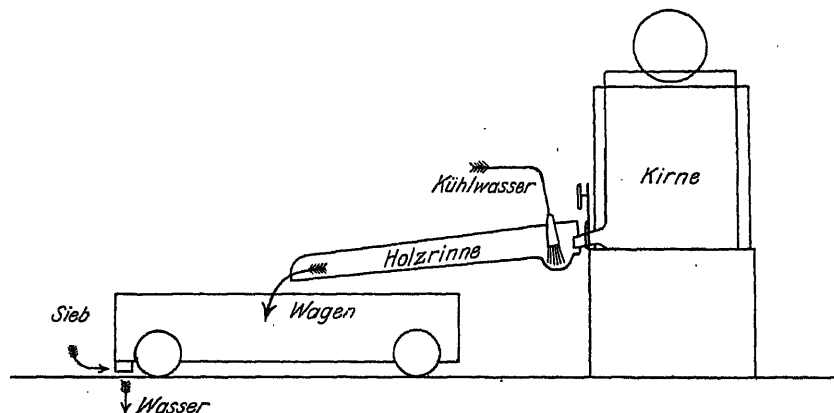



Fig. 20.

modernere; das Doucheverfahren hat sich aber trotz seiner Nachteile bis heute behaupten können und wird selbst in modernsten Fabriken noch immer ausgeübt.

Die Wasserkühlung wurde anfangs so ausgeführt, daß man die Margarineemulsion in einen mit Eiswasser gefüllten Bottich unter Umrühren einfließen ließ. Dabei war naturgemäß die Kühlung sehr ungleichmäßig, es trat Klumpenbildung auf und das Produkt war schwer weiter zu verarbeiten. Heute läßt man die flüssige Emulsion in eine hölzerne Rinne auslaufen und besprengt sie beim Auslaufen aus einer Brause mit Eiswasser in feiner Verteilung. In der Rinne ist unter der Brause meist eine muldenförmige Vertiefung angebracht, in der die Emulsion und das Kühlwasser gut durchgewirbelt werden. Danach fließt das Gemisch von erstarrter Emulsion und Wasser über die Rinne in einen Transportwagen ab. Fig. 20 zeigt schematisch eine derartige Kühleinrichtung.

Bei dem Flächenkühlverfahren bildet man die Kühlfläche meist als Zylinder aus. Dieser Zylinder, Kühltrommel genannt, ist innen von einem Kühlmittel (Sole von — 18 bis — 20°) durchflossen und befindet sich in langsam rotierender Bewegung. Auf die Kühltrommel wird die flüssige Emulsion in geeigneter Weise gleichmäßig in dünner Schicht verteilt und

hat während einer Umdrehung der Trommel Gelegenheit, zu erstarren. Die erstarrte Emulsion wird dann an einer von der Aufgabestelle möglichst entfernten Stelle durch einen Schaber abgestreift und fällt als dünner Film in einen Transportwagen. Fig. 21 zeigt eine derartige Anordnung.

Die Hauptschwierigkeit des Verfahrens ist das Aufbringen der Emulsion und ihre gleichmäßige Verteilung in dünner Schicht, und auf diesen Vorgang erstrecken sich auch die meisten Verbesserungen, die vielfach durch Patente geschützt sind. Am einfachsten erreicht man das Aufbringen, indem man die Emusion in einen Holzkasten einfließen läßt, der oben offen ist und dessen eine Wand durch die Fläche der Trommel gebildet wird (siehe Fig. 21). Durch die Drehung nimmt die Trommel eine gewisse Menge Emulsion aus dem Kasten mit. Damit würde aber eine gleichmäßig dünne Schicht nicht erreicht werden; die Stärke der Schicht würde je nach der Konsistenz der Emulsion ganz verschieden sein. Man bringt deshalb eben oberhalb des Kastens parallel zur Trommelachse ein Rohr an, und zwar so nahe an der Kühlfläche, daß der Abstand der gewünschten Dicke der Schicht entspricht, und heizt das Rohr von innen mit Dampf oder warmem Wasser schwach an. Das Rohr streift den Überschuß an Emulsion von der Trommel ab und gestattet ihm durch die leichte Erwärmung, in den Kasten zurückzufließen (Fig. 22).

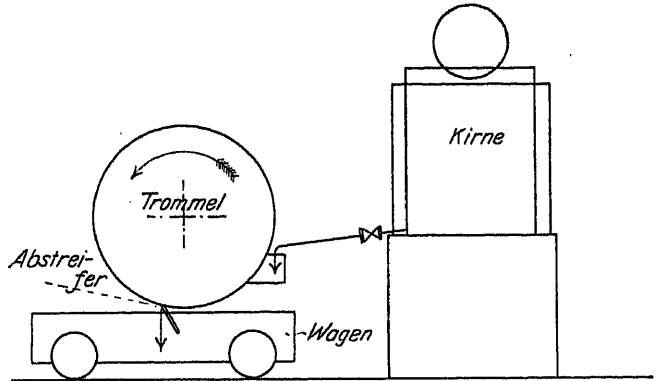
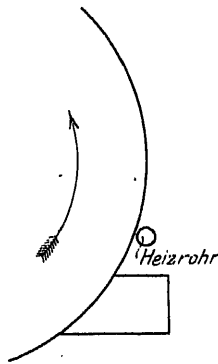



Fig. 21.

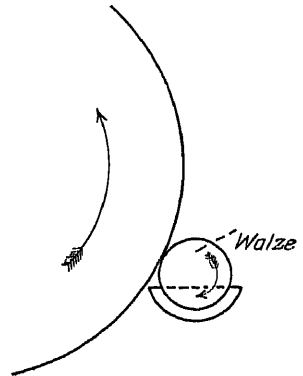



Fig. 22. Fig. 23.

Das englische Patent 10 863 (1914) erreicht das gleichmäßige Aufbringen der Emulsion auf die Trommel durch eine Walze, die im Abstand der Schichtdicke parallel der Trommelwand läuft, sich in entgegengesetzter Richtung dreht, und die Emulsion durch Adhäsion aus einem Kasten entnimmt (Fig. 23).

Ein englisches Verfahren verwendet zur Erreichung einer gleichmäßigen Schichtstärke eine Doppeltrommel, deren Trommeln sich im Abstand der Schichtdicke in entgegengesetzter Richtung drehen. Das Aufbringen erfolgt bei diesem Apparat oben zwischen den beiden Trommeln (Fig. 24).

Wie wir bereits erwähnten, ist das Doucheverfahren das ältere, das Flächenkühlverfahren das neuere. Während das Flächenkühlverfahren anscheinend in England und Nordamerika den Sieg davon getragen hat, ist das in Deutschland, trotz großer Propaganda der Kühltrommeln herstellenden Firmen, bislang nicht der Fall gewesen. Das Doucheverfahren wird auch heute noch in modern eingerichteten Fabriken ausgeübt; ja es gibt Fabriken, die das Flächenkühlverfahren bald nach seiner Einführung wieder verlassen haben und reumütig zum altbewährten Doucheverfahren zurückgekehrt sind. Zweifellos hat das Flächenkühlverfahren manche Vorteile. Beim Doucheverfahren hat man ein Endprodukt, welches 30 bis 35 Proz. Wasser enthält; der Wassergehalt schwankt jedoch in ziemlich weiten Grenzen. Dieses Wasser muß durch den nachfolgenden Knetprozeß bis auf mindestens 16 Proz., der gesetzlich zugelassenen Höchstgrenze, heruntergebracht werden. Das erfordert einerseits einen erheblichen Aufwand an Arbeitskraft für den Knetprozeß, andererseits durch die Schwankungen des Wassergehaltes eine ganz verschiedene Dauer des Knetprozesses. Da der Knetprozeß die Struktur der Margarine verändert, entsteht bei der verschieden langen Dauer des Knetens auch immer Margarine von wechselnder Struktur, also kein stets gleichartiges Produkt. Zudem ist es bei der Verwendung gewisser stark Wasser bindender Fette und Öle oftmals schwierig, den Wassergehalt überhaupt auf den erforderlichen Mindestbetrag von 16 Proz. herunterzubringen. Es besteht ferner bei dem Doucheverfahren die Gefahr, daß durch die sehr großen zum Kühlen verwendeten Wassermengen erhebliche Mengen wertvoller Stoffe ausgewaschen werden, besonders wenn die Emulsion an Stabilität zu wünschen übrig läßt. Die Gefahr des Auswaschens wertvoller Bestandteile vermehrt sich noch dadurch, daß beim Knetprozeß weitere erhebliche Wassermengen entfernt werden müssen, die ebenfalls diese Bestandteile aus der Margarine mitnehmen können. Diese Nachteile vermeidet das Flächenkühlverfahren. Da man bei ihm das eigentliche Kühlmittel nicht direkt mit der Emulsion in Berührung bringt, umgeht man die Einführung und spätere Wiederentfernung eines Fremdkörpers. Man hat es daher in der Hand, die Zusammensetzung des End-

Fig. 24.

produktes ganz eindeutig zu bestimmen. Man erhält von der Kühltrommel ein Produkt, das genau dieselbe Zusammensetzung hat wie das aufgegebene. Das ist in bezug auf die Gleichartigkeit des Endproduktes von großer Bedeutung. Außerdem ist es beim Flächenkühlverfahren nicht erforderlich, durch den nachfolgenden Knetprozeß große Wassermengen zu entfernen. Es genügt ein kurzes Kneten bis zum Glattwerden des Produktes. Der Knetprozeß wird also ganz wesentlich abgekürzt, und dadurch eine erhebliche Ersparung an Arbeitskraft erzielt. Die Behauptung der Kühltrommel-Fabrikanten, daß das Flächenkühlverfahren einen erheblich geringeren Kältebedarf hat als das Doucheverfahren, ist nicht bewiesen. Theoretisch ist es zwar richtig, daß durch die Verwendung eines sehr großen Überschusses von Eiswasser beim Doucheverfahren eine erhebliche Kältemenge nutzlos den Arbeitsprozeß verläßt, aber auch die verhältnismäßig sehr großen Oberflächen der Kühltrommeln bedingen, besonders in der warmen Jahreszeit, einen großen Kälteverlust, zumal das Temperaturgefälle gegen die Außenluft beim Flächenkühlverfahren viel größer ist als beim Doucheverfahren. Der Kälteverlust ist beim Doucheverfahren durch das sichtbare Abfließen der großen Wassermengen nur viel sinnfälliger; der Kälteverlust durch die Oberfläche der Kühltrommel tritt nicht so stark in die unmittelbare Erscheinung. Dazu kommt noch, daß das Doucheverfahren Wasser von etwa + 1° Wärme verlangt, das Flächenkühlverfahren hingegen Sole von — 18 bis — 20°. Man kann also, wenn man das Beispiel der Ammoniak-Kühlmaschine nimmt, beim Doucheverfahren mit einer Ammoniaktemperatur im Verdampfer von etwa — 5 bis — 6°, d. h. einem Kondensatordruck von etwa 10 Atm aus; das Flächenkühlverfahren verlangt aber eine Ammoniaktemperatur im Verdampfer von — 23 bis — 25°, d. h. einen Kondensatordruck von mindestens 14 bis 15 Atm. Die effektive Leistung der Kühlmaschine muß also beim Flächenkühlverfahren erheblich größer sein. Das hat wohl auch vielfach die Einführung des Flächenkühlverfahrens behindert, da die Leistungsfähigkeit der vorhandenen, für die Erfordernisse des Doucheverfahrens berechneten Kühlmaschine nicht ausreichte, die Einführung des Flächenkühlverfahrens also neben den erheblichen Kosten für eine Kühltrommel noch die sehr kostspielige Errichtung einer neuen Kühlanlage erfordert hätte.

Der Kampf der beiden Verfahren ist also noch keineswegs ausgekämpft, und es ist heute noch durchaus zweifelhaft, welches Verfahren den Sieg davontragen wird.

e) Das Kneten der Rohmargarine.

Die Rohmargarine verläßt den Kühlprozeß beim Doucheverfahren in der Form eines groben, bröckeligen Schnees, der sehr stark mit Wasser durchsetzt ist; beim Flächenkühlverfahren als eine Masse feiner, harter, trockner Schuppen. Bei beiden Verfahren muß die Margarine solange geknetet werden, bis die körnige bzw. schuppenartige Struktur verschwunden und eine glatte, weiche, butterähnliche Konsistenz, bei der feste Teilchen

mit der Zunge nicht mehr fühlbar sind, erreicht ist. Bei der nach dem Doucheverfahren hergestellten Margarine muß außerdem noch der Wasserüberschuß entfernt werden. Das geschieht durch aufeinander folgendes Kneten auf verschiedenartigen Apparaten.

Fig. 25 zeigt die einfachste Form einer Knetmaschine. Sie besteht aus einem hölzernen Walzenpaar, dessen Walzen kanneliert sind, und bei denen die Kannelierung ineinandergreift, so daß beim Durchgehen der Margarine auf diese eine starke Quetschwirkung ausgeübt wird. Das geknetete Gut

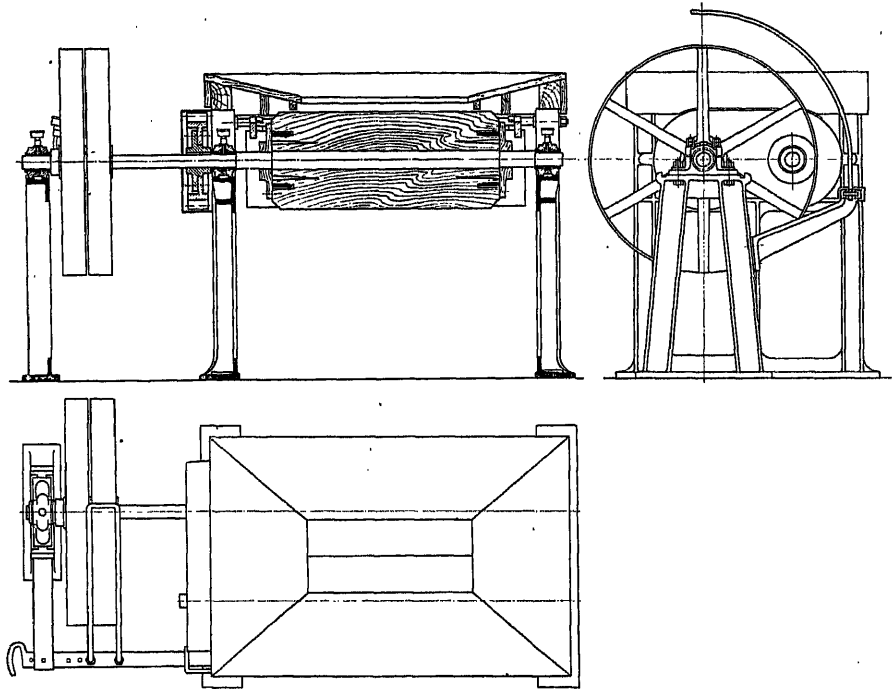



Fig. 25. Riffelwalze. (Harburger Eisen- und Bronzewerke A.-G., Harburg.)

fällt in einen unter dem Walzenpaar hin- und herschiebbaren Langwagen. Da das Gut die Walzen bis zu sechsmal passieren muß, ist es erforderlich, dasselbe immer von neuem durch Schaufeln auf die Walzen zu bringen, was einen erheblichen Aufwand an menschlicher Arbeitskraft bedeutet.

Fig. 26 zeigt einen Apparat, der sich nur dadurch von dem vorhergehenden unterscheidet, daß der Langwagen ringförmig ausgebildet ist und sich zwangläufig mit der Bewegung der Walzen langsam dreht. Der Fassungsraum des Wagens ist bei diesem Apparat wesentlich größer; der Apparat vermeidet außerdem das Hin- und Herbewegen des Langwagens. Er erfordert jedoch den gleichen Aufwand an menschlicher Arbeitskraft, da auch bei ihm das erneute Aufbringen der Margarine auf die Walzen von Hand erfolgt.

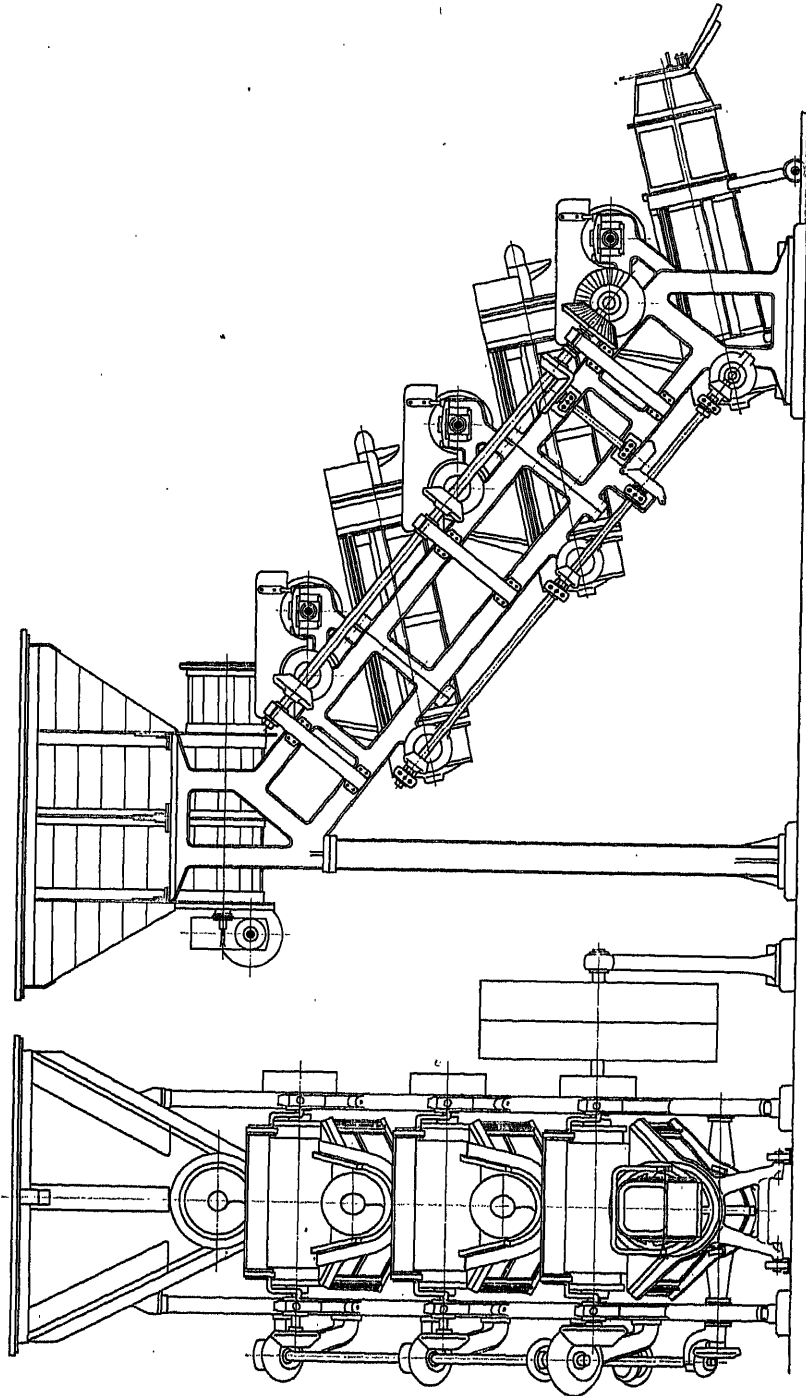



Fig. 28. Etagenwalzwerk. (Harburger Eisen- und Bronzewerke A.-G., Harburg.)

Eine wesentliche Verbesserung in bezug auf die Ersparung von Arbeitskraft stellt der in Fig. 27 abgebildete Apparat dar. Derselbe besteht aus vier Walzenpaaren der beschriebenen Art, die durch eine mechanische Transporteinrichtung miteinander verbunden sind. Die Rohmargarine wird von Hand auf das erste Walzenpaar aufgebracht. Von dort fällt sie auf eine schräg nach oben gestellte Transportschnecke, die die Margarine auf das zweite Walzenpaar aufbringt, und so fort, bis die unter dem letzten Walzenpaar angebrachte gekapselte Transportschnecke die Margarine in Form eines geschlossenen Stranges auspreßt.

Die neueste Form einer Walzmaschine zeigt Fig. 28. Bei ihr sind die Walzenpaare etagenförmig angeordnet. Die Transportschnecken brauchen demgemäß nicht aufwärts zu arbeiten, sondern arbeiten horizontal, was den Transport sehr erleichtert und eine erhebliche Kraftersparnis bedeutet. Zudem hat die Maschine über dem ersten Walzenpaar einen umfangreichen Fülltrichter, der eine ganze Kirnencharge faßt. In ihn wird der Inhalt eines ganzen Wagens gekühlter Emulsion mit Hilfe eines Kranes gestürzt; ein Aufbringen von Hand erübrigt sich also bei dieser Maschine.

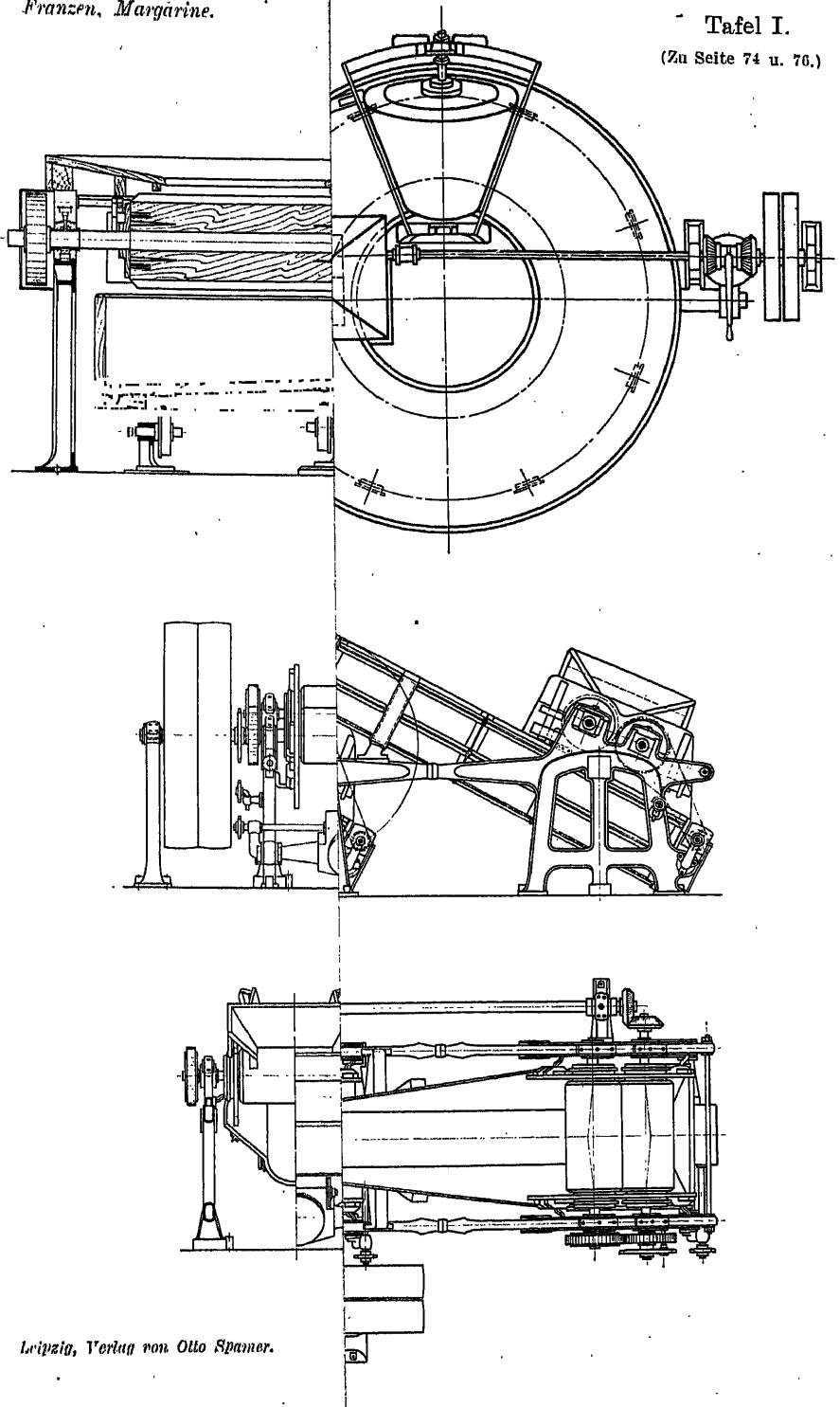
Wenn die Margarine die soeben beschriebenen Knetapparate verläßt, hat sie zwar bereits eine glatte, butterähnliche Konsistenz, sie ist aber nicht über die ganze Masse homogen. Das kann sie schon deshalb nicht sein, weil die bisherige Bearbeitung rein lokal erfolgte, ein Vermengen größerer Margarinemengen untereinander fand nicht statt. Dieses Durchmengen einer größeren Menge in sich geschieht in dem in Fig. 29 abgebildeten, als Tellerkneter bezeichneten Apparat. Er besteht aus einem mit einem Rand versehenen runden, drehbaren Tisch aus Holz. Dicht über dem Tisch läuft eine kannelierte Holzwalze, deren Abstand von der Tischfläche veränderlich ist. Beim Arbeiten des Apparates breitet sich die Margarine in einer etwa $^3/_4$-handhohen Schicht auf dem Tisch aus und wird von der Walze geknetet. Um ein Durchmischen der ganzen auf dem Tisch befindlichen Margarine zu bewirken, ist hinter der Walze ein feststehender Schaufelpflug angebracht, der die Margarineschicht von dem sich drehenden Tisch abhebt und sie umwendet, so daß die ursprünglich in flacher Schicht ausgebreitete Margarine nunmehr in dicker und kompakter Masse wieder unter die Walze gerät. Schon nach wenigen Umdrehungen des Tisches ist die ganze auf demselben befindliche Masse gut durchgemischt.

Die neueste Form des Tellerkneters ist der sog. Schaufeltellerkneter. Der Apparat unterscheidet sich von dem vorhergehenden nur dadurch, daß die Walze keine Kannelierung hat, sondern eine Reihe von Schaufeln trägt. Hierdurch wird ein übermäßiges Pressen der Margarine und eine dadurch bedingte Verschlechterung der Konsistenz vermieden.

Auf dem Tellerkneter erfolgt meistens die Zugabe des noch fehlenden Salzes. Man salzt die Margarine im allgemeinen dreimal. Zuerst in der Kirne, um die Emulgierung zu erleichtern, dann auf den eigentlichen Knetmaschinen, um das Auskneten des Wassers zu erleichtern, zum dritten Male auf dem Tellerkneter, um der Margarine endgültig den erforderlichen Salz-

Tafel I.

(Zu Seite 74 u. 76.)

Leipzig, Verlag von Otto Spamer.

gehalt zu geben. Man vermeidet ein zu starkes Salzen beim eigentlichen Knetprozeß, trotzdem man durch stärkeres Salzen das Auskneten des über-

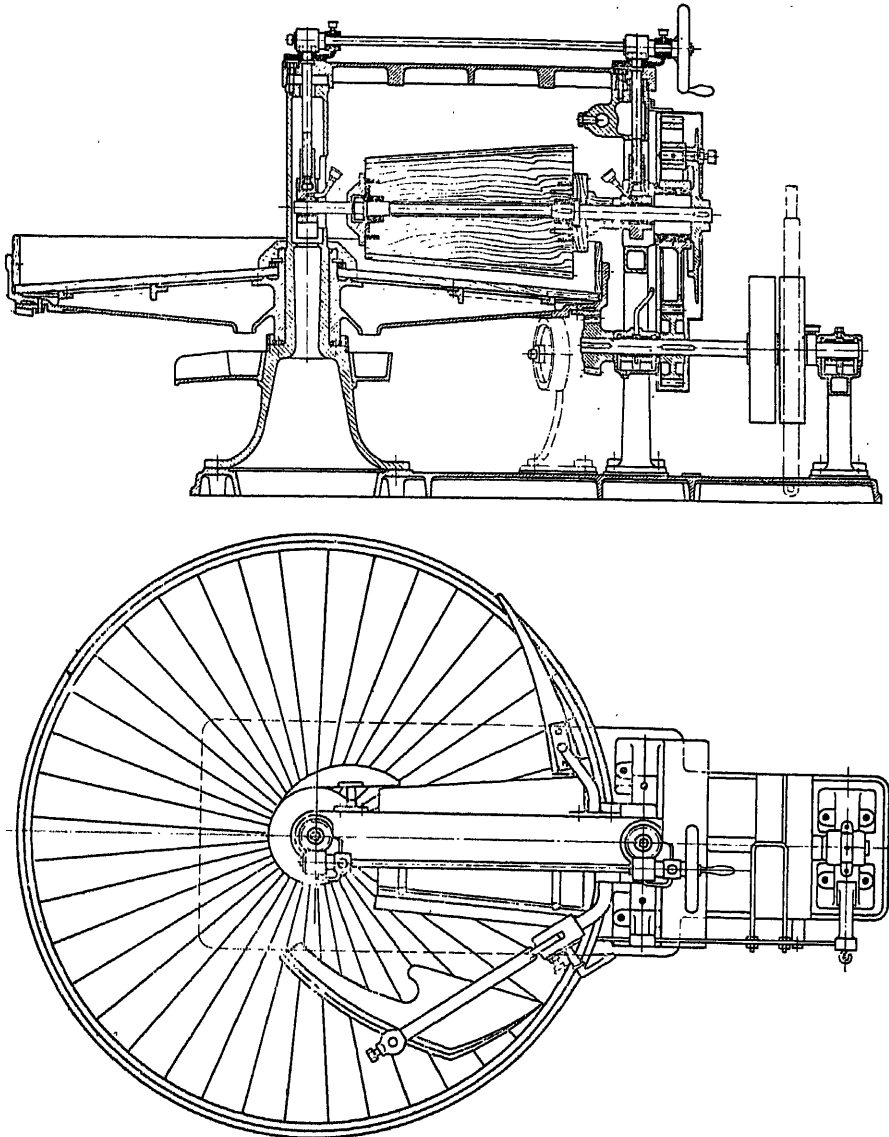



Fig. 29. Tellerkneter. (Harburger Eisen- und Bronzewerke A.-G., Harburg.)

schüssigen Wassers erleichtert, weil naturgemäß ein erheblicher Teil des Salzes mit dem ausgekneteten Wasser verloren geht.

Wenn die Margarine den Tellerkneter verläßt, so ist sie zwar über die Menge der einzelnen Tellerkneterchargen völlig homogen. Die einzelnen

Chargen sind aber niemals völlig gleichartig in bezug auf den Wassergehalt. Derselbe schwankt oft innerhalb mehrerer Prozente. Es ist für einen geregelten Betrieb aber unumgänglich notwendig, daß die fertige Margarine stets den gleichen, dem Fabrikanten genau bekannten Wassergehalt hat; wenn das nicht der Fall ist, geht ihm jegliche Kalkulationsgrundlage ver-

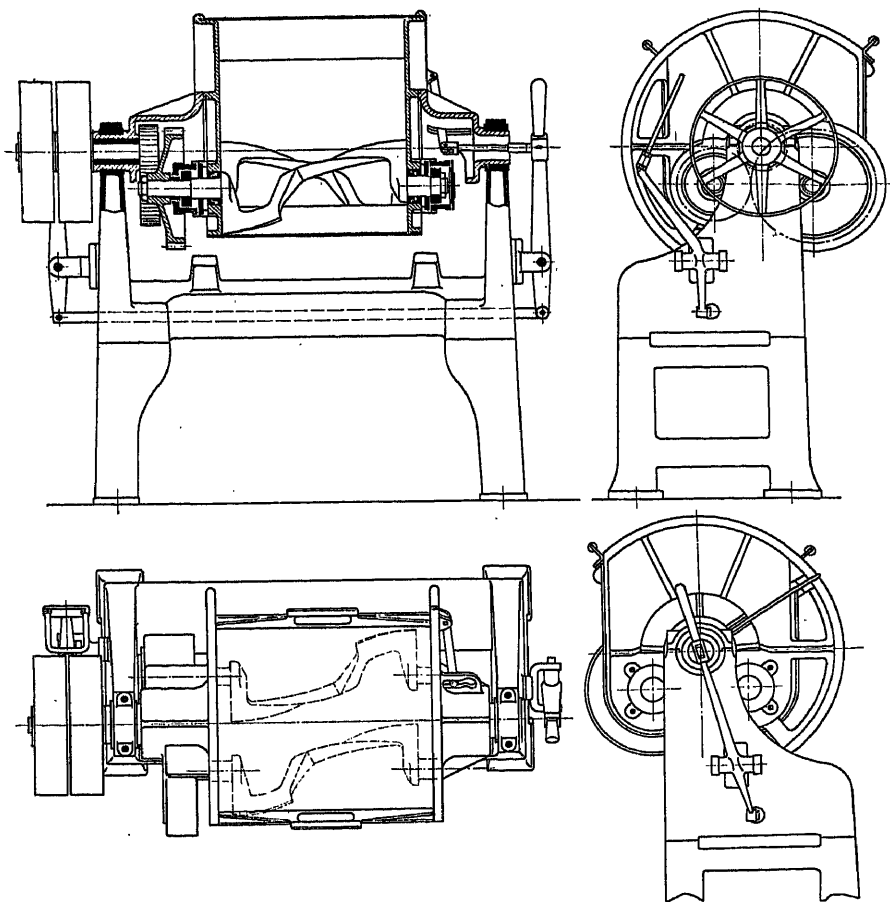



Fig. 30. Mischmaschine. (Harburger Eisen- und Bronzewerke A.-G., Harburg.)

loren, da er die Ausbeute seiner Fabrikation nicht rechnerisch erfassen kann. Man arbeitet daher so, daß der Wassergehalt der den Tellerkneter verlassenden Margarine etwas niedriger ist als der gewünschte. Der Wassergehalt wird dann im Laboratorium ermittelt, und der ermittelte Fehlbetrag in einer folgenden Operation der Margarine wieder einverleibt. Für diesen Arbeitsvorgang dient die in Fig. 30 abgebildete Mischmaschine. Sie besteht aus einem eisernen, innen gut verzinnten, mit einem Klapp- oder Schiebedeckel versehenen Trog, in dem sich zwei eigenartig geformte Knetarme mit großer

Geschwindigkeit bewegen. Die abgewogene Margarinemenge und die errechnete Menge Wasser, meist in der Form von Magermilch, werden in den Apparat eingebracht, der Deckel geschlossen und die Knetarme kurze Zeit laufen gelassen. Dabei findet ein inniges Durchmischen der Margarine unter Aufnahme der zugesetzten Milch statt. In manchen Fällen dient dieser

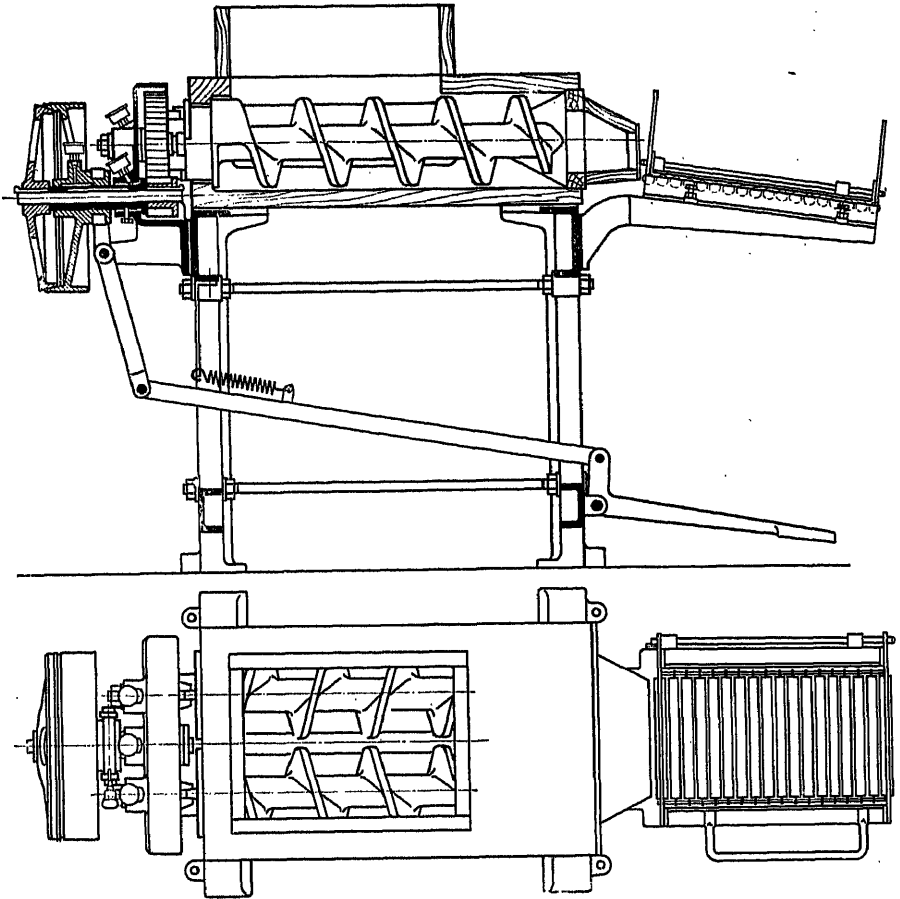



Fig. 31. Formmaschine. (Harburger Eisen- und Bronzewerke A.-G., Harburg.)

Apparat auch zur Einverleibung des Konservierungsmittels und der als Reagens auf Margarine dienenden Kartoffelstärke.

Die nunmehr fertige Margarine bedarf nur noch der Formgebung. Während früher die Margarine fast ausschließlich in Fässern und Kübeln verpackt wurde und von den Händlern in loser Form durch Ausstechen aus dem Faß und Abwägen in den Konsum gebracht wurde, erfolgt heute der Verkauf meist in fertig abgepackten 1 Pfundpaketen, wobei das Abwägen und das Verpacken bereits in der Fabrik vorgenommen wird. Das

ist in bezug auf die Hygiene des Vertriebes und die Haltbarkeit der Ware durchaus zu begrüßen, bürdet aber den Fabriken eine ungeheure Mehrarbeit auf. Diese Mehrarbeit läßt sich in einigermaßen umfangreichen Fabriken nur mechanisch bewältigen, und so sehen wir denn auch in modernen Fabriken, daß die Margarine ohne Berührung durch menschliche Hände in genau abgewogene Pfundwürfel gebracht und in Pergamentpapier eingeschlagen wird.

Fig. 31 zeigt eine Maschine zur Herstellung der Margarinewürfel. Sie besteht aus einem Holzgehäuse, in dem zwei sich in verschiedenen Richtungen drehende hölzerne Transportschnecken laufen. Diese pressen die Margarine aus einem verstellbaren Mundstück zu einem Strang von quadratischem Querschnitt auf eine Rollbahn aus. Über der Rollbahn befindet sich ein herunterklappbarer Bügel, auf dem feine Schneidedrähte ausgespannt sind. Durch Herunterklappen des Bügels wird der Strang in Würfel zerteilt; die Gewichtseinstellung der Würfel erfolgt durch Einstellung des Mundstückes bzw. der Schneidedrähte.

Kapitel 7.

Die Prüfung der Margarine.

Eine ganze Reihe der Prüfungsmethoden, die bereits bei der Beschreibung der Margarinerohstoffe, der Prüfung der Rohstoffe und der Prüfung der Milch aufgeführt wurden, lassen sich ohne weiteres auf die Prüfung der fertigen Margarine anwenden; wir beschränken uns daher in diesem Kapitel auf die Beschreibung derjenigen Prüfungsmethoden, die speziell für die Margarine Bedeutung haben. Insbesondere sollen hier diejenigen Methoden näher erläutert werden, die in der laufenden Kontrolle der Fabrikation Anwendung finden. Das sind in erster Linie die Untersuchungsmethoden, die Aufschluß darüber geben, ob die Margarine den gesetzlichen Anforderungen entspricht.

Wasser. Wie wir im vorigen Kapitel erwähnten, wird die Margarine nach Beendigung des Knetprozesses auf ihren Wassergehalt untersucht und das fehlende Wasser auf Grund dieser Untersuchung wieder hinzugefügt. Für diese laufenden Kontrolluntersuchungen ist die bei der Prüfung der Margarinerohstoffe (siehe S. 36) beschriebene Methode von *Marcusson* nicht ausreichend; es ist vielmehr eine Schnellmethode erforderlich, da der Betrieb nicht auf Analysenergebnisse warten kann.

Als zweckmäßiger Apparat zur schnellen und doch hinreichend genauen Bestimmung des Wassergehaltes der Margarine kann der unter der Bezeichnung „Butterwage Superior" in den Handel gebrachte Apparat gelten. Er ist eine Balkenwage mit Balken von ungleicher Länge, von denen der längere Balken als Reiterlineal ausgebildet ist. An dem kürzeren Balken

befindet sich eine Schale und eine Mikrometerschraube zum Tarieren. Der Wage sind zwei Gewichte beigegeben; ein großes und ein kleines. Zur Ausführung der Bestimmung bringt man das kleine Gewicht auf den Nullpunkt des Reiterlineals und auf die Schale einen Becher aus Nickel oder Aluminium, in den man zweckmäßig vorher etwa 0,2 g Bimssteinpulver eingebracht hat. Becher und Bimssteinpulver werden nun gegen das kleine Gewicht durch Einstellen der Mikrometerschraube genau austariert, das große Gewicht auf die dafür bestimmte Schneide gehängt und nunmehr so viel Margarine in den Becher eingebracht, daß Gleichgewicht herrscht. Der Becher wird nun mit einer besonderen Klammer angefaßt und vorsichtig über einer Bunsenflamme unter dauerndem Umschwenken erhitzt. Dabei schmilzt die Margarine anfangs, bei weiterem Erwärmen verdampft das Wasser unter starkem Schäumen. Wenn alles Wasser verdampft ist, was man an dem Aufhören des Schäumens und einer leichten Bräunung des Bodensatzes erkennt, wird der Becher auf die Schale gesetzt und abkühlen gelassen. Nach dem Abkühlen stellt man durch Verschieben des kleinen Gewichtes Gleichgewicht her und kann dann aus dem Stand des Gewichtes auf dem Reiterlineal den Wassergehalt direkt in Prozenten ablesen. Das Erhitzen des Bechers erfordert einige Übung; ein zu schnelles Erhitzen ist zu vermeiden, da dabei leicht ein Spritzen und ein Fortschleudern eines Teiles der Margarine erfolgt. Bei einiger Übung dauert die ganze Bestimmung höchstens 8 bis 10 Minuten, einschließlich des Abkühlens. Wenn man mit mehreren Wagen arbeitet, kann man durch Ausnutzen der Kühlperiode durchschnittlich in 5 Minuten eine Analyse liefern. Die Ergebnisse sind hinreichend genau; die Fehlergrenze liegt unter $^1/_2$ Proz.

Fett. 5 g Margarine werden in einen flachen Porzellan- oder Nickeltiegel eingewogen und unter häufigem Umschwenken bis zum konstanten Gewicht auf 105° erhitzt. Aus der Gewichtsabnahme kann man gleichzeitig den Wassergehalt berechnen. Der nunmehr wasserfreie Rückstand wird 4 bis 5 mal mit Äther oder Chloroform extrahiert, wobei jedesmal die Ätherlösung sehr sorgfältig abgegossen wird. Die in einer gewogenen Glasschale vereinigten Ätherauszüge werden zur Entfernung des Lösungsmittels auf dem Wasserbade schwach erwärmt. Es ist dabei ein Sieden des Äthers zu vermeiden, da durch das Spritzen beträchtliche Fettverluste entstehen können. Der Rückstand wird bis zum konstanten Gewicht im Trockenschrank auf 100° erhitzt. Das mit 20 multiplizierte Gewicht ergibt den Fettgehalt in Prozenten.

Diese Methode ist zwar sehr genau, erfordert aber recht viel Zeit. Als Schnellmethode ist die *Gerber*sche Methode brauchbar, die sich eng an die auf S. 39 beschriebene Methode zur Bestimmung des Fettgehaltes der Milch anlehnt. Für die Fettbestimmung in Margarine ist lediglich ein anders gebautes Butyrometer erforderlich, da sich die Margarine nicht wie die Milch durch eine Pipette einbringen läßt. Die Margarine wird vielmehr in einem kleinen Glasbecher abgewogen, der Becher in ein Loch des Gummistopfens eingesetzt, und mit letzterem das Butyrometer verschlossen. Zum

Abwägen der Margarine in dem Glasbecher ist die bei der Bestimmung des Wassers auf S. 80 beschriebene Wage „Superior" eingerichtet. Die Reagentien und die Ausführung der Bestimmung sind die gleichen wie bei der Milchfettbestimmung. Fig. 32 zeigt ein deratiges Butyrometer nebst Abwägebecher. Für eine Schnellmethode sind die Resultate hinreichend genau; die Fehlergrenze ist etwa $\pm 1/_2$ Proz.

Casein. Der bei der Fettbestimmung nach dem Extraktionsverfahren verbleibende Rückstand besteht aus Kochsalz, dem Casein der Milch und etwa vorhandenem Eigelb, Milchzucker und Zucker (Saccharose). Er wird mit warmem Wasser auf ein gewogenes Filter gespült, mehrfach mit warmem Wasser ausgewaschen, mit dem Filter zusammen getrocknet und gewogen.

Will man in dem Casein-Eigelb- usw. -Gemisch noch das Casein bestimmen, so bestimmt man in dem Gemisch den Stickstoffgehalt nach *Kjeldahl* und multipliziert die Menge des gefundenen Stickstoffes mit 6,37. Da Eigelb ebenfalls Stickstoff enthält, kann man aus dem gefundenen Stickstoff den Caseingehalt nur dann berechnen, wenn die Margarine keinen Eigelbzusatz enthält. Ist Eigelb vorhanden (siehe weiter unten), so muß man die der gefundenen Eigelbmenge entsprechende Menge Stickstoff (16 Proz.) vor der Berechnung des Caseins abziehen.

Fig. 32.

Eigelb. *G. Fendler*[1] gibt folgendes Verfahren zur qualitativen Prüfung auf Eigelb an:

300 g Margarine werden in einem Becherglas in ein großes Wasserbad von 50° gehängt und darin 2 bis 3 Stunden belassen. Man gießt dann in einen angewärmten Schütteltrichter, schüttelt mit 150 ccm 2 proz. Natriumchloridlösung durch und hängt den Schütteltrichter noch etwa 2 Stunden zum Absetzen in das Wasserbad von 50°. Die wäßrige Unterschicht wird dann abgelassen, gut abgekühlt, um suspendiertes Fett zum Erstarren zu bringen, und so oft durch ein feuchtes Filter filtriert, bis das Filtrat klar oder nahezu klar abläuft. In den meisten Fällen erhält man ohne allzu große Mühe eine klare Flüssigkeit, während manchmal allerdings das Filtrieren sich zu einer langwierigen Arbeit gestaltet. Für die Vorprüfung mit rauchender Salzsäure, sowie für den Nachweis des Eigelbfarbstoffes ist jedoch eine völlig klare Lösung nicht erforderlich. Fallen diese beiden Vorprüfungen negativ aus, so kann man, da alsdann die Abwesenheit von Eigelb erwiesen ist, auf ein vollkommen klares Filtrat verzichten, das jedoch bei positivem Ausfall der Vorprüfungen für die entscheidende Prüfung durch Dialyse erforderlich ist.

Zur Vorprüfung wird ein Teil der chlornatriumhaltigen Margarineausschüttelung mit dem gleichen Volumen rauchender Salzsäure vermischt. Die zunächst klar bleibende Lösung wird bei eine Minute langem Kochen, wahrscheinlich unter Abscheidung von Zersetzungsprodukten des Lecithins,

[1] Zeitschr. f. Untersuch. d. Nahrungs- u. Genußmittel Bd. 6, S. 977. 1903.

trübe, und in kurzer Zeit setzt sich die Trübung in charakteristischer Weise an der Oberfläche der Flüssigkeit ab, einen weißen Ring an der Wandung des Reagensglases bildend.

Zur Prüfung auf Eigelbfarbstoff werden 10 ccm der Margarineausschüttelung mit 1 ccm 1 proz. Schwefelsäure in einem Reagensglas kurze Zeit zum Sieden erhitzt, abgekühlt und einige Minuten lang mit 2 ccm Äther kräftig durchgeschüttelt. Bei ruhigem Stehen setzt sich der Äther dann meist klar ab; Emulsionen werden nötigenfalls durch einige Tropfen Alkohol zerstört. Ist die Ätherschicht gelblich oder gelb gefärbt, was man am besten im auffallenden Licht beobachtet, so kann Eigelb vorhanden sein, anderenfalls ist das Vorhandensein von Eigelb ausgeschlossen. Dieser Nachweis ist sehr scharf; eine gelbe Färbung tritt auch bei mit wasserlöslichen Farbstoffen gefärbten Margarinesorten (die wohl heute nicht mehr vorkommen, Anm. des Verfassers) auf, so daß der positive Ausfall der Prüfung nicht ohne weiteres auf die Anwesenheit von Eigelb zu schließen gestattet.

Zur entscheidenden Prüfung durch Dialyse werden 50 ccm der vollkommen klaren Margarineausschüttelung in einen gut ausgewaschenen, noch feuchten Dialysierschlauch gefüllt und dieser 5 bis 6 Stunden in ein großes Gefäß mit Wasser gehängt. Ist die umgebende Flüssigkeit alsdann deutlich trübe und wird sie auf Zusatz von Natriumchlorid wieder klar, so ist die Anwesenheit von Eigelb in der Margarine erwiesen.

Zur quantitativen Bestimmung des Eigelbes ermittelt man den Gehalt an Phosphorsäure. Da das Eigelb nur recht wenig Phosphorsäure (im Mittel 1,45 Proz.), die Margarine wiederum nur wenig Eigelb (etwa 2—3 Proz.) enthält, muß man zur Bestimmung der Phosphorsäure von einer relativ großen Menge Margarine (mindestens 100 g) ausgehen. Diese Menge Margarine wird nach Verdampfung des Wassers unter Zusatz von etwas Soda verascht. Die Asche wird warm mehrfach mit verdünnter Salpetersäure digeriert, filtriert und die vereinigten Filtrate mit Ammoniummolybdatlösung gefällt.

Die Lösung von Ammoniummolybdat bereitet man durch Auflösen von 150 g käuflichem, zerriebenen Ammoniummolybdat in 300 g Wasser und wenig Ammoniak, Verdünnen der Lösung mit Wasser auf 1 l und Eingießen dieser Flüssigkeit unter Umrühren in 1 l Salpetersäure (nicht umgekehrt!) vom spez. Gewicht 1,185 bis 1,20.

Die filtrierte salpetersaure Lösung wird mit einem Überschuß obiger Lösung versetzt (auf 0,1 g P_2O_5 100 ccm Molybdänlösung), 4 Stunden bei 50° digeriert, der gelbe Niederschlag nach dem Erkalten abfiltriert und mit einem Gemisch aus 1 Teil obiger Molybdänlösung und 3 Teilen Wasser ausgewaschen. Der gut ausgewaschene Niederschlag wird hierauf auf dem Filter in wenig warmem Ammoniak (1 : 3 verdünnt) gelöst, das Filter mit Wasser nachgewaschen, das Filtrat annähernd mit Salzsäure neutralisiert, alsdann unter Umrühren durch allmähliches Eintröpfeln mit einer genügenden Menge Magnesiamixtur (auf 0,1 g P_2O_5 10 ccm Mixtur) und schließlich mit $^1/_3$ seines Volumens 10 proz. Ammoniaks versetzt. Nach 3 bis 4 stündigem

Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wird der Niederschlag abfiltriert und mit einem Gemisch von 3 Teilen Wasser und 1 Teil Ammoniak solange ausgewaschen, bis das mit Salpetersäure angesäuerte Filtrat durch Silbernitratlösung nicht mehr getrübt wird. Nach dem Trocknen wird der Niederschlag durch anfänglich schwaches, dann starkes Glühen in Magnesiumpyrophosphat $Mg_2P_2O_7$ übergeführt und als solches gewogen.

Die Magnesiamixtur ist folgendermaßen zu bereiten: 100 g kryst. Magnesiumchlorid, 140 g Ammoniumchlorid, 700 g Ammoniak 10 proz., 1500 g Wasser; nachdem die Lösung einige Tage gestanden hat, wird sie filtriert.

Die quantitative Bestimmung des Caseins und des Eigelbs in der Margarine kann naturgemäß nur eine annähernde sein, da sowohl der Stickstoffgehalt des Casein als auch der Phosphorgehalt des Eigelbs gewissen Schwankungen unterliegt. Trotzdem bieten diese beiden Bestimmungen wertvolle Anhaltspunkte für die Herstellungsart und Zusammensetzung der Margarine.

Kochsalz. Das beim Auswaschen des Casein-Eigelbgemisches erhaltene Filtrat enthält das Kochsalz. Der Gehalt an Kochsalz wird durch Titration mit Silbernitratlösung unter Verwendung von Kaliumchromat als Indicator bestimmt. Dazu verwendet man zweckmäßig eine Silbernitratlösung, von der 1 ccm = 0,005 g Natriumchlorid entspricht.

Konservierungsmittel. Als Konservierungsmittel kommen in Deutschland ausschließlich Benzoesäure und benzoesaure Salze in Frage, da alle anderen Mittel gesetzlich verboten sind.

Zur qualitativen Bestimmung der Benzoesäure oder der benzoesauren Salze werden 10 g Margarine eine halbe Stunde lang mit 10 ccm Alkohol auf dem Wasserbade digeriert, 2 Tropfen verdünnte Schwefelsäure hinzugegeben und abgekühlt. Dann wird der Alkohol mit einer Pipette abgetrennt, in einem Schütteltrichter gegeben, mit Wasser verdünnt, mit 0,5 ccm verdünnter Schwefelsäure versetzt und mit 20 ccm Äther ausgeschüttelt. Die saure, wäßrige Schicht wird dann abgezogen und der Äther mehrmals mit je 5 ccm Wasser gewaschen. Zu der ätherischen Lösung wird ein Tropfen 2 proz., alkoholischer Phenolphthaleinlösung gegeben und dieselbe unter kräftigem Umschütteln solange vorsichtig mit konz. Bariumhydroxydlösung versetzt, bis die rosa Färbung eben bestehen bleibt. Die rosa gefärbte wäßrige Schicht wird in eine Porzellanschale filtriert, auf dem Wasserbade auf ein Volumen von 1 bis 2 ccm eingedampft, in ein Reagensglas filtriert und solange mit sehr verdünnter Essigsäure (1 : 100) versetzt, bis die rosa Färbung gerade verschwindet. Dann wird eine frisch bereitete, neutrale Lösung von Eisenchlorid hinzugegeben. Bei Anwesenheit von Benzoesäure entsteht ein fleischfarbiger Niederschlag oder eine ebenso gefärbte Trübung[1].

Unter den vielen Methoden zur quantitativen Bestimmung der Benzoesäure in Margarine, die teils ungenau, teils umständlich sind, erscheint mir die Methode von *O. Köpke* und *E. Bodländer*[2] die geeignetste zu sein.

---

[1] *W. Clayton*, Margarine, S. 86.

[2] Zeitschr. f. Untersuch. d. Nahrungs- u. Genußmittel Bd. **43**, S. 345—350. 1922.

50 g der gut durchgemischten Margarine werden in eine weithalsige Pulverflasche mit eingeschliffenem Stopfen von etwa 300 ccm Inhalt gebracht, und mit einer Pipette 100 ccm einer $^{n}/_{10}$ Natriumbicarbonatlösung hinzugefügt; der Inhalt der Flasche wird im Wasserbade bei 60° geschmolzen und dann mindestens 2 Minuten lang unter wiederholtem Lüften des Stopfens geschüttelt. Sodann läßt man unter Einklemmung eines Papierstreifens in den Flaschenhals erkalten, bis die Fettschicht erstarrt ist. Die erstarrte Fettschicht wird mit einem Glasstab durchstoßen, die Bicarbonatlösung durch ein trockenes Faltenfilter filtriert und von dem Filtrat 75 ccm in einen 100 ccm-Meßkolben gegeben, in dem sich etwa 30 g Ammoniumsulfat befinden. Nach kräftigem Umschütteln läßt man bis zur Lösung des Salzes stehen, füllt unter Umschwenken auf 100 ccm auf und filtriert durch ein trocknes Filter. Von dem Filtrat werden 80 ccm mit etwa 3 ccm Schwefelsäure angesäuert und 5 mal mit je 40 ccm eines Gemisches aus gleichen Teilen Äther und Petroleumäther ausgeschüttelt. Die vereinigten Äther-Petroleumätherauszüge werden durch dreimaliges Waschen mit je 5 ccm Wasser von Spuren von Schwefelsäure befreit und auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Die zurückbleibende Benzoesäure wird dann mit $^{n}/_{10}$ Natronlauge titriert, wobei man zweckmäßig einen Überschuß an Lauge zusetzt und den Überschuß mit $^{n}/_{10}$ Säure zurücktitriert.

Unter Berücksichtigung des Wassergehaltes der Margarine in Prozenten (w) ergibt sich der Prozentgehalt an Benzoesäure (B) aus den verbrauchten Kubikzentimeter $^{n}/_{10}$ Lauge (a) wie folgt:

$$B = a \cdot 0{,}012208 \cdot \frac{100 + \frac{w}{2}}{75} \cdot \frac{100}{80} \cdot 2 = a \cdot 0{,}012208 \cdot \frac{100 + \frac{w}{2}}{30}$$

Farbstoffe. Wie wir auf S. 44 in dem Kapitel Zusätze gesehen haben, bestehen die zum Färben der Margarine verwendeten Farbstoffe heute fast ausschließlich aus synthetischen Teerfarbstoffen; natürliche Farbstoffe wie Orleans, Curcuma und Safran werden kaum noch angewandt.

Ob die Margarine einen natürlichen oder einen künstlichen Farbstoff enthält, läßt sich durch eine einfache Reaktion feststellen. 2 ccm des geschmolzenen, klaren Margarinefettes werden in etwas Äther gelöst und gleichmäßig auf zwei Reagensgläser verteilt. Zu dem einen Teil gibt man ein gleiches Volumen konz. Salzsäure, zu dem anderen ein gleiches Volumen 1 : 10 verdünnte Kalilauge. Dann schüttelt man den Inhalt beider Gläser kräftig durch und läßt absitzen. Bei Anwesenheit eines natürlichen Farbstoffes ist die alkalische Schicht gelb gefärbt, die saure Schicht farblos; bei Anwesenheit eines Teerfarbstoffes ist die alkalische Schicht farblos, die saure Schicht rot gefärbt.

Die quantitative Bestimmung eines Teerfarbstoffes ist an sich schon recht schwierig und umständlich; in den kleinen Mengen, in denen Teerfarbstoffe in der Margarine vorliegen, wird sie praktisch zur Unmöglichkeit. Zur Erkennung der einzelnen auf S. 44 aufgeführten Farbstoffe sind eine

Reihe von Farbreaktionen mit Säuren hauptsächlich von englischen und amerikanischen Forschern[1], *Lubs*[2], *Low*[3], *Mathewson*[4], *Geißler*[5], *Cornelison*[6] vorgeschlagen worden, die aber einander so ähneln, daß ihnen analytischer Wert kaum zugesprochen werden kann.

Sesamöl. Über die Prüfung auf den gesetzlich vorgeschriebenen Zusatz von 10 Proz. zur Margarine siehe S. 9 unter Sesamöl.

Stärke. Die gesetzliche Vorschrift, der Margarine 10 Proz. Sesamöl zuzumischen, wurde während des Krieges wegen des Mangels an Sesamöl aufgehoben und dafür ein Zusatz von 2 prom. Kartoffelstärke vorgeschrieben. Heute gilt die Vorschrift, daß entweder 10 Proz. Sesamöl oder 2 prom. Kartoffelstärke zugesetzt werden. Bei der Stärke ist zu berücksichtigen, daß erhebliche Mengen davon beim Knetprozeß mit dem auszuknetenden Wasser ausgewaschen werden können, so daß die fertige Margarine unter Umständen nur noch etwa $^1/_4$ der ursprünglich zugesetzten Stärkemengen enthält.

Nach *M. van Aerde*[7] erfolgt die quantitative Bestimmung der Stärke durch Überführung in Dextrose und Titrieren mit *Fehling*scher Lösung. 100 g Margarine werden mit 80 ccm Wasser und 2 ccm konz. Schwefelsäure 3 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Von der wäßrigen Unterschicht werden 50 ccm (etwa 50 g Margarine entsprechend) mit 2,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung (10,6 g in 100 ccm Wasser) und 2,5 ccm Zinkacetatlösung (23,8 g und 3 g Eisessig in Wasser auf 100 ccm aufgefüllt) versetzt, filtriert und 22 ccm des Filtrates (entsprechend 20 ccm der ursprünglichen Flüssigkeit) mit 20 ccm *Fehling*scher Lösung und 10 ccm Wasser genau 2 Minuten gekocht. Dann werden nach dem Abkühlen 3 g Jodkalium und 15 ccm verdünnter Schwefelsäure hinzugegeben und mit $^n/_{10}$ Natriumthiosulfatlösung titriert.

Zur genauen Bestimmung muß vorher eine Wasserbestimmung ausgeführt werden und aus derselben berechnet werden, wieviel Margarine die von der Unterschicht entnommenen 50 ccm entsprechen. Ist in der Margarine Lactose enthalten, so muß diese vorher bestimmt und von dem Resultat der Stärkebestimmung abgezogen werden.

Lactose. Lactose findet sich stets in der Margarine, wenn zu ihrer Herstellung Trockenmilch (Milchpulver) verwendet wird, was heute in großem Umfange geschieht. Zu ihrer Bestimmung wird ein bestimmter Teil des bei der Caseinbestimmung (S. 82) erhaltenen Filtrates mit *Fehling*scher Lösung titriert, die genau gegen eine 25 proz. Lösung von reiner Lactose eingestellt ist.

Saccharose. Zur quantitativen Bestimmung des der Margarine vielfach zum Zwecke des Bräunens zugesetzten Zuckers (Saccharose) bedient

[1] *Leeds*, Analyst Bd. **22**, S. 150. 1887.
[2] Journ. of industr. a. engineer. chem. Bd. **10**, S. 436. 1918.
[3] Journ. of the Americ. chem. soc. Bd. **20**, S. 889. 1898.
[4] Bureau of Chemistry, Bull. Bd. **137**, S. 54 u. Bd. **448**, S. 45. 1917.
[5] Journ. of the Americ. chem. soc. Bd. **20**, S. 110. 1898.
[6] Journ. of the Americ. chem. soc. Bd. **30**, S. 478. 1908.
[7] Journ. de pharmacie de Belgique Bd. **5**, S. 629.

sich *Mecke*[1] der Eigenschaft der Citronensäure, nur die Saccharose, nicht aber den Milchzucker zu invertieren. Er verfährt wie folgt: 100 g Margarine werden in einem Mörser mit 60 ccm einer erwärmten schwachen Sodalösung (um eine Inversion durch die Milchsäure zu vermeiden) übergossen, gemischt und in ein Spitzglas gegossen, das man darauf einige Stunden in warmes Wasser stellt. Nach dem Erkalten durchbohrt man die Fettschicht, gießt die wäßrige Lösung ab, säuert zur Abscheidung des Caseins mit Citronensäure an und filtriert. Darauf wird in 25 ccm des Filtrates direkt und in weiteren 25 ccm nach der Inversion durch $^1/_2$stündiges Kochen mit 5 ccm 10 proz. Citronensäure und Neutralisation der reduzierende Zucker mittels *Fehling*scher Lösung bestimmt. Bei der Berechnung der Saccharose ist der Wassergehalt der Margarine zu berücksichtigen; beträgt dieser z. B. 15 Proz., so ist die gefundene Saccharosemenge auf 60 + 15 = 75 ccm zu berechnen und die darin befindliche Menge drückt den prozentualen Gehalt der Margarine an Saccharose aus.

Schmelzpunkt. Der Schmelzpunkt der Margarine wird nach der in dem Kapitel „Prüfung der Margarinerohstoffe“ auf S. 22 beschriebenen Methode bestimmt. Der Schmelzpunkt der Margarine ist noch weit weniger scharf als der der Fette. Das hat seinen Grund in der Eigenart der Margarine als Emulsion; Emulsionen der vorliegenden Art können niemals einen scharfen Schmelzpunkt haben. Aber selbst wenn die Margarine einen scharfen Schmelzpunkt zeigte, würde seine Bestimmung analytisch wertlos sein, da er keinen Rückschluß auf die Zusammensetzung zuläßt. Man kann durch geschickte Kombination von harten Fetten und flüssigen Ölen viele Margarinesorten von gleichem Schmelzpunkt herstellen, deren Zusammensetzung gänzlich verschieden ist. Der Schmelzpunkt von Margarine schwankt in ziemlich weiten Grenzen; er wird auch mit Rücksicht auf die verschiedene Temperatur in den verschiedenen Jahreszeiten absichtlich verändert. Im allgemeinen kann man sagen, daß vorwiegend aus Pflanzenfetten hergestellte Margarinesorten einen niedrigeren Schmelzpunkt zeigen als solche, die vorwiegend aus tierischen Fetten hergestellt sind.

Zusammensetzung des Fettanteiles in der Margarine.

Eine genaue quantitative Bestimmung der Zusammensetzung des Fettanteiles der Margarine ist unmöglich. Es ist schon mit großen Schwierigkeiten verbunden, ein Gemisch von zwei reinen Fetten, etwa Tripalmitin und Tristearin zu trennen; bei dem Fettanteil der Margarine, der oft aus 6 bis 8 verschiedenen Fetten und Ölen pflanzlicher und tierischer Herkunft besteht, die wiederum je aus einem komplizierten Gemisch der verschiedensten Glyceride, dazu noch zum größten Teil gemischter Glyceride, bestehen, ist eine quantitative Trennung der einzelnen Fette ausgeschlossen. Fällungsreaktionen für einzelne Fette gibt es nicht, es ist auch nach der ganzen Art der Fettkonstitution ziemlich ausgeschlossen, daß derartige Reaktionen jemals gefunden werden.

[1] Zeitschr. f. öff. Chem. Bd. 5, S. 496. 1899.

Man muß sich daher damit begnügen, aus der Stärke der spezifischen Reaktionen der einzelnen Öle und Fette und aus den sogenannten Fettkonstanten, hauptsächlich der Verseifungszahl, der *Reichert Meißl-Polenske*-zahl und der Jodzahl gewisse Schlüsse auf die Zusammensetzung des Fettanteiles zu ziehen. Aber auch bei diesen Schlüssen muß man vorsichtig verfahren, da in Fettgemischen die Fettkonstanten oftmals Mittelwerte geben, die zu gänzlich falschen Schlüssen führen. Es kann bei der Analyse nur empfohlen werden, möglichst viele Bestimmungen nach den verschiedensten Richtungen zu machen und die Resultate nach allen Richtungen zu interpretieren. Dabei ist es unbedingt erforderlich, den Geruch und Geschmack, das Verhalten auf der Zunge und das Aussehen zur Beurteilung heranzuziehen. Zudem ist eine große Erfahrung, sowohl analytisch als auch fabrikatorisch erforderlich, und nur einem erfahrenen Fettanalytiker und -praktiker wird es gelingen, sich ein einigermaßen zutreffendes Bild über die Zusammensetzung einer Margarinesorte zu machen.

Als Beispiel diene folgendes[1]. Die Margarinesorten A—H geben folgende Analysenwerte:

	A	B	C	D	E	F	G	H
Reichert-Meissl-Zahl	2,7	5,9	5,6	1,5	4,2	8,0	7,4	1,0
Polenske-Zahl . . .	4,6	4,8	12,0	3,2	9,1	11,4	9,3	1,0
Verseifungszahl . .	212,0	214,3	242,7	210,0	234,0	242,0	234,0	198,0
Jodzahl	47,71	42,17	29,1	56,1	34,1	32,2	34,0	55,6
Refraktometerzahl (40°)	46,0	46,0	40,0	46,8	43,0	40,0	40,8	49,3
Schmelzp.	27,3°	28,8°	20,7°	23,6°	24,8°	20,5°	21,8°	28,0°
*Baudouin*sche Reaktion	mittel	mittel	mittel	mittel	keine	keine	mittel	keine
*Halphen*sche Reaktion	mittel	schwach	keine	stark	stark	stark	stark	schwach
Prüfung auf Rinderfett	stark	stark	keine	stark	stark	keine	keine	stark
PrüfungaufSchmalz	keine	keine	keine	schwach	keine	keine	keine	mittel
Nickelprüfung . . .	positiv	positiv	negativ	negativ	negativ	negativ	negativ	negativ

Wir vermögen dann unter Zuhilfenahme der in dem Kapitel „Prüfung der Margarinerohstoffe" S. 37 angeführten Zusammenstellung zu sagen:

A. Eine vorwiegend tierische Margarine mit viel Rinderfett, jedoch ohne Schmalz. Mit einem mäßigen Gehalt an Fetten der Cocosnußölgruppe, Baumwollsaatöl, Sesamöl und gehärtetem Öl.

B. Eine ähnlich zusammengesetzte Margarine, die wahrscheinlich Butterfett enthält, mit etwas weniger Baumwollsaatöl.

C. Eine rein pflanzliche Margarine mit viel Fetten der Cocosnußölgruppe, mäßigem Sesamölgehalt, ohne Baumwollsamenöl und Hartfett.

---

[1] Nach *W. Clayton*, Margarine, London 1920, S. 114.

D. Eine Mischmargarine mit etwa gleichen Teilen Tierfetten (Rinderfett, wenig Schmalz) und Pflanzenfetten (Cocosnußölgruppe), mit viel Baumwollsamenöl, wenig Sesamöl, ohne Hartfett.

E. Eine vorwiegend pflanzliche Margarine mit etwas Rinderfett (kein Schmalz), ohne Sesamöl und Hartfett, mit viel Baumwollsamenöl.

F. Eine pflanzliche Margarine, die vielleicht etwas Butter enthält, vorwiegend aus Fetten der Cocosnußölgruppe bestehend, mit viel Baumwollsamenöl, ohne Sesamöl und Hartfett.

G. Eine ganz ähnliche Margarine, die vielleicht etwas mehr Palmkernöl enthält.

H. Eine Margarine, die außer wenig Baumwollsaatöl nur tierische Fette (Rinderfett, Schmalz) enthält, kein Hartfett.

Kapitel 8.

Das Verhalten der Margarine beim Aufbewahren.

Sowohl die Butter als auch ihr Ersatzmittel, die Margarine, erleiden beim Aufbewahren mehr oder weniger tiefgreifende Veränderungen, die ihre Genußfähigkeit erheblich herabmindern. Einen der wichtigsten Vorgänge dieser Art bezeichnet man als Ranzigwerden.

Das Ranzigwerden ist kein einfacher, wohl definierter Vorgang, sondern ein Komplex von Vorgängen, der bis heute noch nicht annähernd geklärt ist. Früher nahm man an, daß das Ranzigwerden eines Fettes in einem Zerfall in Fettsäure und Glycerin besteht, daß also ein ranziges Fett auch einen beträchtlichen Gehalt an freier Fettsäure enthalten müsse. Man hat darauf sogar eine Methode zur Bestimmung der Höhe der Ranzigkeit basiert, indem man diejenige Anzahl Kubikzentimeter Normalalkali, die zur Neutralisation von 100 g Fett erforderlich sind, als „Ranziditätsgrad" bezeichnete. Diese abwegige Meßmethode hat lange Zeit besonders in der Butteranalyse ihr Unwesen getrieben[1]. Es hat sich nämlich herausgestellt, daß ein Fett, das keine Spur freier Fettsäure enthält, völlig ranzig sein kann und daß umgekehrt ein stark saures Fett nicht die Spur von Ranzigkeit zeigen kann. Allerdings ist in der Regel die Ranzigkeit von einem mehr oder minder starken Gehalt an freien Fettsäuren begleitet; man kann aber wiederum einem ranzigen Fett durch ein geeignetes Neutralisierverfahren die freie Fettsäure vollkommen entziehen, ohne daß die charakteristischen Eigenschaften des Ranzigseins verschwinden. Das Ranzigwerden kann auch schon aus folgender Überlegung nicht eine Folge der Fettspaltung sein. Die

[1] *Stockmeier*, Vierteljahrsschr. d. Nahrungs- u. Genußmittel, S. 428. 1889. — *Mansfeld*, Chemiker-Zeit. S. 764. 1894.

Spaltung der Fette in Fettsäure und Glycerin ist ein hydrolytischer Vorgang, zu dessen Durchführung unter allen Umständen Wasser erforderlich ist. Wasserfreie Fette, die man leicht herstellen kann, können deshalb einer hydrolytischen Spaltung nicht unterliegen; dagegen ist es bekannt, daß sie sehr wohl ranzig werden können. Zweifellos begünstigt ein hydrolytischer Zerfall der Fette ein Ranzigwerden, und deshalb beobachten wir auch, daß wasserhaltige Fette, wie Butter und Margarine, dem Ranzigwerden besonders leicht unterliegen.

Von besonderer Bedeutung für das Ranzigwerden ist der Einfluß des Lichtes und des Sauerstoffes der Luft; beide zusammen, aber auch einzeln können Ranzigkeit hervorbringen. Nach *Geitel*[1] ist das Ranzigwerden der Fette eine von Oxydationswirkungen begleitete, durch das Licht begünstigte allmähliche Verseifung durch den Einfluß von Feuchtigkeit, von welcher bereits minimale Mengen genügen, um diesen Effekt hervorzubringen.

Nach neueren Forschungen spielt der Sauerstoff der Luft die entscheidende Rolle beim Ranzigwerden von Ölen und Fetten. *Ventilesco* und *Popesco*[2] fanden, daß durch Licht und Luft Fette und Öle ranzig werden, ohne Zunahme der freien Säure. Sie fanden ferner, daß ranzige Fette mit leicht oxydierbaren Substanzen wie Guajacol, besonders in Verbindung mit einer Peroxydase, wie Hämoglobin, eine Reaktion geben, und schlossen daraus, daß der in ranzigen Fetten vorhandene Sauerstoff nur eine lose (labile) Bindung haben kann. Auf dieser Überlegung haben sie eine Prüfmethode auf Ranzigkeit aufgebaut, die sehr zuverlässig ist, deren einziger Nachteil aber ihre übermäßige Schärfe ist.

Zur Prüfung schüttelt man 10 ccm des Öles oder geschmolzenen Fettes mit 10 Tropfen einer wäßrigen Lösung von Hämoglobin, 5 Tropfen einer alkoholischen Lösung von Guajacol (5 g Guajacol in 100 ccm 75proz. Alkohol) und 100 ccm dest. Wasser. Die Bildung einer blauen Färbung nach kurzem Stehen zeigt Ranzigkeit an. An Stelle des dest. Wassers wird vorteilhaft eine gesättigte Salzlösung verwendet; hierdurch wird eine raschere Entwicklung der blauen Färbung hervorgerufen. Der Zusatz von 10 ccm Alkohol nach dem Schütteln oder der Ersatz des destillierten Wassers durch Alkohol macht die Probe schärfer, vertieft die Farbe und verkürzt die Reaktionsdauer. *H. Kerr* und *D. G. Sorber*[3] haben die Methode von *Ventilesco* und *Popesco* an einer großen Zahl von Fetten nachgeprüft und gefunden, daß der Wert dieser Probe für analytische Zwecke durch seine übertriebene Schärfe, durch die Abwesenheit jeglichen quantitativen Charakters und die Leichtigkeit, mit der das Fett nichtreagierend gemacht werden kann, beschränkt ist; daß sie aber von großem Interesse ist, weil sie Licht in den Ursprung und den Mechanismus der Ranzigkeit gebracht hat.

Issoglio[4] fand, daß die Entwicklung der Ranzigkeit zur Bildung von flüchtigen Substanzen führt, die durch Wasserdampfdestillation isoliert

---

[1] Journ. f. prakt. Chem. S. 417. 1897.
[2] Journ. pharm. chem. Bd. **12**, S. 318. 1915.
[3] Journ. of industr. a. engineer. chem. Bd. **15**, S. 383. 1923.
[4] Ann. chim. applic. Bd. **18**. 1916.

und durch Oxydation mit Kaliumpermanganat bestimmt werden können, und baute hierauf eine Methode zur Bestimmung der Ranzigkeit auf. *Kerr* und *Sorber* (loc. cit.) haben die Methode etwas verändert und führen sie folgendermaßen aus:

25 g Fett werden in einen 200 ccm-*Erlenmeyer*kolben eingewogen und 200 ccm destilliertes Wasser hinzugesetzt. Der Kolben wird 2 Stunden lang unter häufigem Umschütteln auf dem Wasserbade erhitzt, das Fett von dem Wasser durch Filtrieren durch ein feuchtes Filter getrennt und das wäßrige Filtrat in einem 100 ccm-Meßkolben aufgefangen. Nach dem Abkühlen wird auf 100 ccm aufgefüllt und 10 ccm zur Titration entnommen. Die entnommenen 10 ccm werden mit 50 ccm dest. Wasser, 10 ccm 20 proz. Schwefelsäure und 50 ccm $^n/_{100}$ Kaliumpermanganatlösung versetzt und das Gemisch 5 Minuten lang am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Abkühlen werden 50 ccm $^n/_{100}$ Oxalsäure hinzugegeben und der Überschuß an Oxalsäure mit $^n/_{100}$ Kaliumpermanganatlösung zurücktitriert. Der Oxydationswert, welcher die Anzahl Milligramm Sauerstoff bedeutet, die erforderlich sind, um die wasserlöslichen Anteile des Fettes zu oxydieren, wird berechnet durch Multiplikation der Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter $^n/_{100}$ Kaliumpermanganatlösung, vermindert um die aus einem blinden Versuch ermittelten mal 80 und Division durch das Gewicht des angewandten Fettes. Ein Wert von 15 aufwärts zeigt starke Ranzigkeit an; normale Fette liefern Werte von 3 bis 10.

Auch dieser Methode, die eigentlich nur einen Maßstab für die vorhandenen wasserlöslichen Stoffe gibt, messen *Kerr* und *Sorber* (loc. cit.) nur geringe Bedeutung bei, da die Menge dieser Körper wegen der Verflüchtigung eines Teiles nicht in direkter Beziehung zum Grade der Ranzigkeit steht.

Fahrion[1] hat gefunden, daß die in ranzigen Fetten stets vorhandenen oxydierten Fettsäuren im Gegensatz zu den unveränderten Fettsäuren in Petroleumäther unlöslich sind und hat diese Tatsache zur Ausarbeitung einer Prüfung auf Ranzigkeit benutzt.

3 g des zu prüfenden Öles oder Fettes werden mit alkoholischer Kalilauge verseift und der Alkohol auf dem Wasserbade verjagt. Die zurückbleibende Seife wird in 50 bis 70 ccm heißem Wasser gelöst und die Lösung in einem Scheidetrichter mit 100 ccm Petroleumäther 75° bis 80° versetzt. Dann wird mit Salzsäure angesäuert, kräftig durchgeschüttelt und über Nacht absitzen gelassen. Die wäßrige Unterschicht wird dann abgezogen; dabei legen sich die ungelösten Oxysäuren an der Wand des Scheidetrichters an, so daß man die Petroleumätherlösung unfiltriert oben abgießen kann. Die zurückbleibenden Oxysäuren werden mehrmals mit Petroleumäther gewaschen und schließlich in möglichst wenig warmem Alkohol gelöst. Die alkoholische Lösung wird in eine tarierte Schale gespült, der Alkohol vorsichtig auf dem Wasserbad verdunstet, und der Rückstand bei nicht über 75° getrocknet. Aus der Menge der Oxysäuren kann man einen sicheren Schluß auf den Grad der Ranzigkeit des Fettes ziehen.

[1] Chem. Umschau, Fette, Öle, Wachse und Harze, Bd. **16**. S. 158. 1920.

Kreis[1] gibt folgende Methode zur Prüfung auf Ranzigkeit an: Zu 10 ccm des Öles oder geschmolzenen Fettes werden in einem großen Reagensglas 10 ccm Salzsäure (1,19) gegeben, das Glas mit einem Gummistopfen verschlossen und 30 Sekunden lang kräftig durchgeschüttelt. Dann werden 10 ccm einer 0,1 proz. ätherischen Lösung von Phlorogluein hinzugefügt und nochmals ebenso geschüttelt. Eine rosa oder rote Färbung in der Säureschicht nach dem Absitzen zeigt Ranzigkeit des Fettes an.

Kerr und *Sorber* (loc. cit.) messen den Methoden von *Fahrion* und *Kreis* mehr Bedeutung bei als denjenigen von *Ventilesco* und *Popesco* und *Issoglio*. Man sieht also, daß es zwar viele Methoden zur Erkennung der Ranzigkeit gibt, die aber alle Fehler haben und eine genaue Bestimmung des Grades der Ranzigkeit nicht zulassen. Das ist durchaus verständlich, weil, wie bereits eingangs erwähnt, die Ranzigkeit keine genau definierte chemische Veränderungsform, sondern ein Komplex von Erscheinungen ist, die man eben unter der Bezeichnung „ranzig" zusammenfaßt.

Ob bei der Ranzigkeit Bakterien eine Rolle spielen oder nicht, ist noch heute ein Gegenstand des Streites. *H. C. Jacobsen*[2] hält Schimmelpilze (Cladospodium und Penicilliumarten) für durchaus erforderlich, *W. N. Stockoe*[3] in wasserhaltigen Fetten wie Margarine, daneben noch Arten von fluorescens, proteus, coli usw. und auch *W. Clayton*[4], schreibt den Bakterien einen, wenn auch untergeordneten Einfluß auf die Ranzigkeit zu. Andere Forscher sind der Meinung, daß eine Ranzigkeit durch Bakterien nicht hervorgebracht werden kann; dieser Meinung ist auch *W. N. Stockoe* (loc. cit.) für wasserfreie Fette. Im allgemeinen kann man wohl sagen, daß den Bakterien nur eine sekundäre Rolle zukommt, indem sie die Fette in Fettsäure und Glycerin spalten. Die freie Fettsäure ist aber leichter imstande, Sauerstoff aufzunehmen als das entsprechende Glycerid. Die Bakterien wirken also zweifellos beschleunigend auf das Ranzigwerden eines Fettes, wenn die sonstigen Vorbedingungen zum Ranzigwerden gegeben sind.

Interessant ist eine Arbeit von *J. A. Emery* und *R. R. Henley*[5], die der Anwesenheit von Metallen einen großen Einfluß auf das Ranzigwerden zuschreiben.

Aber die Margarine ist nicht nur der Gefahr des Ranzigwerdens ausgesetzt, sondern kann auch noch anderen Veränderungen beim Aufbewahren unterliegen. Eine nicht sehr große Gefahr ist das Ausbleichen, d. h. die Zerstörung des der Margarine zugegebenen künstlichen Farbstoffes. Das kann durch das Tageslicht geschehen, wenn die verwendeten Farbstoffe nicht lichtbeständig sind. Aber auch im Dunkeln kann ein Farbloswerden der Margarine erfolgen, wenn der verwendete Farbstoff gegen irgendeinen der vielen heterogenen Bestandteile der Margarine nicht beständig ist.

---

[1] Verhandl. d. naturforsch. Ges. in Basel, Bd. **15**, S. 225. 1903—1904.
[2] Uit het laborotorium van *Ant. Jurgens*' Margarinefabrieken, te Oss, Nijmegen 1918.
[3] Journ. of the soc. chem. ind. Bd. **40**, S. 75.
[4] Margarine, London **120**, S. 117.
[5] Chem. Umschau Bd. **30**, S. 74. 1923.

Das Ausbleichen der Margarine, besonders das durch das Tageslicht hervorgerufene, ist sehr unangenehm, da ein durchschnittener Margarinewürfel, der innen schön gelb und an den Rändern ganz blaß ist, sehr übel aussieht.

Eine sehr große Gefahr droht der lagernden Margarine durch die große Menge der verschiedensten Bakterien und Pilze, die auf dem Fabrikationsweg oder später in sie hineingelangen können. Unter ihnen sind wiederum die Schimmelpilze wegen der Häufigkeit des Vorkommens die gefährlichsten. Sie äußern sich in der lagernden Margarine durch mehr oder weniger große blaugrüne bis schwarze Punkte und Flecke, die entweder nur an der Oberfläche sitzen oder die ganze Masse der Margarine durchdringen. Im ersteren Fall kann man annehmen, daß diese Fremdkörper erst beim Lagern zur Margarine Zugang gefunden haben, etwa durch Lagern an der Luft oder durch ein infiziertes Pergamentpapier; im zweiten Fall kann man eine Infektion bereits während des Fabrikationsganges annehmen. Der erstere Fall ist nicht so schlimm, da er sich meist auf einzelne Packungen beschränkt, der zweite Fall ist desto schlimmer, da angenommen werden muß, daß dann die ganze Produktion infiziert ist.

Margarine enthält eine große Reihe von Bestandteilen, die einen ausgezeichneten Nährboden für alle Arten von Mikroorganismen abgeben, wie das Casein der Milch und das Eigelb in Verbindung mit Wasser. Zudem ist die Margarine eine Emulsion, d. h. diese Bestandteile sind mit dem Fett in einem Zustand der allerinnigsten Mischung vorhanden, Es besteht bei Anwesenheit von Mikroorganismen, von denen manche fettspaltende Eigenschaften haben, auch noch die Gefahr, daß die Fettsubstanz angegriffen wird, und daß dadurch die Zerstörung noch tiefergreifend wird.

Zusammenfassend kann man sagen, daß die Margarine beim Lagern den mannigfachsten Gefahren ausgesetzt ist, von denen das Ranzigwerden und das Auftreten von Mikroorganismen die größten sind. Gegen das Ranzigwerden kann man die Margarine auf die Dauer nicht schützen, man kann sie nur hintanhalten durch ein Lagern, daß den Zutritt von Licht und Luft nach Möglichkeit verhindert und das möglichst kühl erfolgt, da die Wärme jeden chemischen Vorgang, und das ist auch das Ranzigwerden, beschleunigt. Gegen das Auftreten von Mikroorganismen helfen dieselben Vorsichtsmaßregeln und ferner ein mäßiges, den Geschmack nicht beeinflußendes Konservieren, (siehe Kap. 4, Zusätze), vor allen Dingen aber die allerpeinlichste Sauberkeit in der Fabrikation. Eine peinliche Sauberkeit in der Fabrikation ist bei der Margarine in ihrer Eigenschaft als Nahrungsmittel bereits selbstverständliche Voraussetzung. Bei der überaus großen Empfindlichkeit der Margarine gegen Infektion durch Mikroorganismen aber muß hier ein übriges getan werden, und sämtliche Fabrikationsgegenstände, besonders diejenigen aus Holz, müssen häufig mit einer bakterientötenden Flüssigkeit, zu der sich am besten eine sehr verdünnte Formalinlösung eignet, abgewaschen werden.

Kapitel 9.

Die Margarine als Nahrungsmittel.

J. König[1] macht über die Zusammensetzung, die Verdaulichkeit u die Verbrennungswärme von Butter und Margarine folgende Angaben:

	Rohnährstoffe						verdauliche Nährstoffe			Calorien in 1 kg Subst.		Verdauliche
	Wasser	Stickstoff-substanz	Fett	Milchzucker u. a.	Mineralstoffe	Kochsalz	Stickstoff-substanz	Fett	Kohlenhydrate	rohe Cal.	reine Cal.	
Butter aus saurem Rahm, gesalzen	13,15	0,60	83,80	0,50	1,95	1,84	0,57	80,95	0,49	7841	7573	1
Margarine, gesalzen	12,25	0,45	84,55	0,40	2,35	2,15	0,43	80,49	0,38	7900	7521	1

Aus dieser Gegenüberstellung sehen wir, daß die Zusammensetzu die Verbrennungswärme und die Verdaulichkeit der Margarine derjeni der Butter außerordentlich ähnlich ist.

Der Ausnutzungskoeffizient für Butter und Margarine ist nach de selben Forscher[2]

	Stickstoff-substanz	Fett	Kohlenhydrate
Butter . .	89,7 Proz.	95,5 Proz.	97 Proz.
Margarine .	87,9 „	94,2 „	97 „

Demnach ist der Ausnutzungskoeffizient der Margarine etwas klei als derjenige der Butter. *König* führt das darauf zurück, daß das Butter dasjenige unter allen Fetten ist, das am leichtesten verseifbar ist. And Forscher[3] fanden, daß Margarine in demselben Umfang ausgenutzt w wie Butter. *Jolles*[4] fütterte Hunde unter sonst gleichen Nahrur bedingungen mit Butter und Margarine und fand, daß bei Butter 97,9 98,4 Proz., bei Margarine 97,1 bis 97,3 Proz. ausgenutzt werden.

Wir können heute wohl als allgemein anerkannte Tatsache hinstell daß Butter und Margarine praktisch den gleichen Nährwert haben.

Der Haupteinwand, der gegen die Verdaulichkeit der Margarine gema wurde, ist die Tatsache, daß die Margarine Fette enthält, die einen wese lich höheren Schmelzpunkt haben als das Butterfett. Das Butter schmilzt im allgemeinen bei 27° bis 30°, einzelne zur Margarinefabrikat

[1] Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genußmittel. 5. Aufl. Berlin 1920, Bc S. 831.

[2] Loc. cit. S. 807.

[3] *Lurig*, Zeitschr. f. Untersuch. d. Nahrungs- u. Genußmittel, Bd. 2, S. 769. 1! *Hultgren* und *Landergren*, Pflügers Archiv Bd. 83, S. 609. 1901.

[4] Monatsh. Chem. Bd. 15, S. 147 bis 163. 1894.

verwendete Fette, insbesondere die gehärteten Öle, bis zu 50°. Einzeln sind diese hochschmelzenden Fette natürlich fast unverdaulich; es ist nachgewiesen worden, daß reines Tristearin vom S. P. 50° bis zu 86 bis 91 Proz. den Verdauungskanal unverändert passiert. Die in der Margarineindustrie verwendeten hochschmelzenden Fette werden nun mit flüssigen Ölen gemischt, so daß der Fettansatz der Margarine einen Schmelzpunkt hat, der dem des Butterfettes annähernd gleichkommt. *Jolles*[1] schreibt dem Darm eine selektive Fähigkeit zu; er ist imstande, die niedrigschmelzenden Fettbestandteile zuerst in Angriff zu nehmen. Dadurch würde eine Anreicherung der höher schmelzenden Anteile erfolgen, die nachher natürlich um so schwerer zu bewältigen sind. Ob diese Annahme zutrifft, ist noch nicht erwiesen, da uns, wie *Fahrion* angibt, keine hinreichend feinen Methoden zur Verfügung stehen, um das festzustellen. Der praktische Endeffekt zeigt zwar, daß derartig hochschmelzende Fette in Verbindung mit genügend flüssigen Ölen praktisch vollkommen resorbiert werden; ob das nicht aber mit einem höheren Energieaufwand oder unter sonstigen bisher nicht erkannten Störungen erfolgt, ist noch nicht festgestellt worden.

Die Margarinepraxis sollte aus diesen Überlegungen die Folgerung ziehen, nicht allzu hoch schmelzende Fette, auch in Verbindung mit flüssigen Ölen, zu verwenden, zum mindesten aber dafür Sorge tragen, daß der Schmelzpunkt des Fettansatzes die Körpertemperatur (37°) nicht überschreitet.

Bis vor etwa 15 Jahren war man allgemein der Ansicht, daß zur menschlichen und tierischen Ernährung ausschließlich vier Klassen von chemischen Verbindungen erforderlich seien, nämlich Eiweißkörper, Fette, Kohlenhydrate und Salze, von denen Fette und Kohlenhydrate einander teilweise ersetzen können. Im Jahre 1911 fanden *Traseo* und *Stanton*, daß die in Ostasien unter dem Namen „Beri-Beri" bekannte Krankheit ihre Ursache in dem ausschließlichen Genuß von poliertem Reis hat, d. h. von Reis, der vollständig seiner Schale beraubt war. Diese Tatsache konnte man sich anfangs nicht erklären, da geschälter Reis die vier zur menschlichen Ernährung erforderlichen Körpergruppen in ausreichendem Maße enthält und Reis im allgemeinen als vorzügliches Nahrungsmittel gilt. Man fand auch bald, daß eine Reihe von anderen Krankheiten, wie Skorbut, Pellagra usw. derselben Ursache zuzuschreiben seien. *Bunge* hatte schon früher durch systematische Fütterungsversuche an Tieren, hauptsächlich an Hühnern und Tauben, festgestellt, daß diese Tiere bei ausschließlicher Verfütterung von geschältem Reis schwere Störungen des Nervensystems erleiden. Die Tauben zeigten nach einiger Zeit Anomalien beim Gehen, verdrehten den Kopf in eigentümlicher Weise, fielen häufig um und verloren den Orientierungssinn. Bei Fortsetzung dieser Ernährungsweise trat in allen Fällen nach einiger Zeit der Tod ein. Änderte man dagegen die Ernährungsweise durch Darbietung von Reiskleie, Hefe oder durch normale gemischte Er-

[1] Die Fette vom physiologisch-chemischen Standpunkt, S. 48.

nährung, so erholten sich die Tiere auffallend rasch, und die genannten Krankheitserscheinungen verschwanden vollständig. Später konnten diese Versuchsergebnisse auch auf Menschen übertragen werden, und man kam bald zu der Überzeugung, daß die Ernährungsfrage mit der Forderung Eiweiß, Fette, Kohlenhydrate und Salze keineswegs erschöpft ist, daß vielmehr zur Ernährung auch noch gewisse andere Stoffe, wahrscheinlich nur in sehr geringen Mengen, erforderlich sind.

Es gelang nun zum ersten Mal *C. Funk* im Jahre 1911[1] derartige Stoffe chemisch zu isolieren, indem er Reiskleie mit 90 proz. Alkohol extrahierte. Er erhielt so geringe Mengen einer Substanz, die dieselben Wirkungen wie die Reiskleie selbst hervorrief, d. h. die genannten Krankheitserscheinungen rasch zum Verschwinden brachte; ferner fand er ähnliche Substanzen im Ochsenhirn, Milch, Leim, Hefe und allen sehr zellenreichen Organen, wie Thymus und Milz. Diese Substanzen nannte er Vitamine. Es gelang ihm nicht, diese Substanzen rein zu erhalten und sie chemisch eindeutig zu charakterisieren; er stellte nur fest, daß sie basischen Charakter haben und die Eigenschaften einer Pyrimidinbase besitzen, die zusammen mit Imidazol einen wesentlichen Teil der Nucleinsäuren des Kerns der tierischen und pflanzlichen Zelle ausmachen. *Funk* stellte ferner schon die große Empfindlichkeit dieser Substanzen gegen Wärme fest; er fand, daß sie durch zweistündiges Erhitzen auf 120° vollständig zerstört werden und deshalb in einer Reihe von durch Erhitzen bereiteten Konserven nicht mehr enthalten sein können.

Es gelang dann später, aus den Vitaminen drei einzelne Vitamine, wenn auch noch nicht in reiner Form, zu isolieren, das Vitamin A (fettlöslich) und die Vitamine B und C (beide wasserlöslich). Über die chemische Konstitution dieser drei Vitamine sind wir auch heute noch vollständig im Unklaren. Für die Zwecke des vorliegenden Buches kommt nur das fettlösliche Vitamin in Frage. Am reichlichsten kommt das Vitamin A in der Butter und im Lebertran vor, weniger reichlich im Hammelfett, Rinderfett (z. B. Oleomargarin), Tran. Im Schmalz, pflanzlichen Ölen und Fetten, gehärteten Tier- und Pflanzenfetten fehlt es vollständig. In raffinierten Ölen und Fetten, d. h. solchen, die mit Laugen und Wasserdampf behandelt wurden, fehlt es schon deshalb, weil es einerseits gegen Alkalien, andererseits gegen Hitze außerordentlich empfindlich ist und zweifellos bei den in der Raffinationstechnik verwendeten Laugenkonzentrationen und Dampftemperaturen vollständig zerstört wird. Dasselbe gilt von den gehärteten Fetten; auch hier wird das Vitamin A durch den Hydrierungsprozeß vollständig zerstört.

Wenn wir diese Tatsachen für die Betrachtung des Nährwertes der Margarine verwenden, so ergibt sich, daß man dabei auf die Herstellungsart der Margarine Rücksicht nehmen muß. *W. D. Halliburton* und *J. C. Drummond*[2] kommen in einer ausgedehnten Untersuchung über den Nährwert

[1] Journ. of physiol. Bd. **43**, S. 395—400.
[2] Journ. of physiol. Bd. **51**, S. 235—251, C. 1918, I, 212.

von Margarine und Butterersatzmitteln in Beziehung zu ihrem Gehalt an der „fettlöslichen akzessorischen Wachstumssubstanz“ (Vitamin A) zu folgendem Ergebnis:

1. Das Vitamin A ist vorhanden in Rinderfett und Oleomargarin und demgemäß in Margarine, die hauptsächlich aus diesen Bestandteilen hergestellt ist. Eine derartige Margarine ist der Butter an Nährwert gleichwertig.

2. Cocosnußöl, Baumwollsamenöl, Erdnußöl und gehärtete Öle und Fette enthalten sehr wenig oder kein Vitamin A; Margarine, ausschließlich aus diesen Bestandteilen, hat daher nicht denselben Nährwert wie Butter.

3. Schmalz und Schmalzersatzmittel aus Pflanzenölen sind dem Schmalz an Nährwert gleichzustellen, da auch das Schmalz kein Vitamin A enthält.

Die glänzenden und überraschenden Ergebnisse der Vitaminforschung erregten naturgemäß auch in weiteren Kreisen großes Aufsehen, und es ist daher nur verständlich, daß die Anforderungen an die Nahrungsmittel in Bezug auf den Vitamingehalt stark übertrieben wurden. Besonders die von jeher von gewissen Kreisen stark angefeindete Margarine wurde deshalb vielfach beanstandet, ja das vernichtende Urteil gelangte bis zu der maßlosen Übertreibung, daß man der Margarine wegen des Fehlens der Vitamine jeglichen Nährwert absprach. Einmal trifft der Vorwurf, wie oben erwähnt, nur bedingt zu, denn die tierische Margarine enthält sehr wohl Vitamin, andererseits ist das Fehlen der Vitamine in der Margarine bei gemischter Kost ganz unbedenklich, da dabei der Körper aus anderen Quellen genügend Vitamine aufnimmt. Man könnte aus demselben Grunde dem als Nahrungsmittel außerordentlich geschätzten vitaminfreien Schmalz denselben Vorwurf machen oder etwa dem Hühnerei, weil es keine Kohenhydrate enthält. Man kann ruhig behaupten, daß die Margarine im Rahmen der Gesamternährung ein vollwertiges Nahrungsmittel ist, das nur der Butter gegenüber den kleinen Schönheitsfehler hat, daß es weniger oder keine Vitamine enthält. Die einzige Konsequenz, die man aus dieser Tatsache ziehen sollte, ist die, daß man kleinen Kindern und stillenden Müttern nach Möglichkeit nur tierische Margarine verabreicht, da der in der Entwicklung begriffene Körper mehr der Vitamine bedarf als der ausgewachsene. Für Erwachsene ist der Mangel an Vitaminen in der Margarine gänzlich unbedenklich.

Auch die Margarineindustrie wird sicherlich auf den Vitaminmangel in ihrem Erzeugnis Rücksicht nehmen. Es sind bereits Vorschläge zur Vitaminanreicherung gemacht. Es sei hier auf die Patentanmeldung 100 259 Kl. 53h der Firma v. d. Berghs Margarine G. m. b. H., Cleve, verwiesen. Es sollen auch bereits Versuche im Gange sein, Vitamine technisch herzustellen[1].

[1] Chem. Umschau Bd. 28, S. 102. 1921.

Namenregister.

Sachregister.

VERLAG VON OTTO SPAMER IN LEIPZIG-REUDNITZ

Die neueren synthetischen Verfahren der Fettindustrie

Von

Dr. J. Klimont
Professor an der Technischen Hochschule in Wien

Zweite, neubearbeitete und vermehrte Auflage. Mit 43 Figuren im Text
Geheftet 5.50 Goldmark / Gebunden 7.50 Goldmark

Aus den Besprechungen der ersten Auflage:

Seifensieder-Zeitung: Das größte Interesse beanspruchen wohl derzeit die Fetthärtungsverfahren, sie nehmen daher auch den weitaus größten Raum im Buche ein. Mit großer Sorgfalt wird ihr Werdegang geschildert und ihr gegenwärtiger Stand durch Beschreibung zahlreicher patentierter Verfahren, deren Apparatur an der Hand einer Reihe klarer Abbildungen eingehend erörtert wird, anschaulich vor Augen geführt. Die technischen Darstellungen sind überall mit den einschlägigen, teilweise erst durch die neuen Verfahren gezeitigten und vielfach noch gar nicht geklärten wissenschaftlichen Erörterungen durchdrungen, und es möge die Einordnung und Sichtung des diesbezüglichen Materials besonders glücklich hervorgehoben werden. Die Eigenschaften der gehärteten Fette sowie die wirtschaftlichen Grundlagen des Fetthärtungsprozesses werden in speziellen Kapiteln eingehend behandelt. Der Umstand, daß in das Buch Verfahren zur Veredelung von Fetten, welche gegenwärtig nicht oder doch nur in sehr beschränktem Maße praktisch durchgeführt werden, sowie auch ältere Verfahren, welche derzeit überhaupt nicht mehr ausgeführt werden, aufgenommen wurden, dürfte besonders für den auf diesem Gebiete neuschaffenden Technologen von Wichtigkeit sein, da einerseits die diesen Verfahren zugrunde liegenden Prozesse zu Ausgangspunkten neuer Entwicklungsmöglichkeiten der Fettindustrie werden können, andererseits aber ihre Kenntnis den Schaffenden vor Irrtümern zu bewahren vermögen. Allen Fettchemikern kann das Werk nur wärmstens empfohlen werden, und zwar nicht nur dem weiterschaffenden Fachmann, sondern auch allen denen, welche sich sowohl in technischer als wissenschaftlicher Beziehung über den behandelten Gegenstand gut und gleich erschöpfend informieren wollen.

Chemiker-Zeitung: Man empfindet bei genauer Durchsicht des Buches, daß Verfasser die behandelten Probleme schon von ihrer früheren Entwicklung aus selbst verfolgt hat und die vorliegende Darstellung das Produkt langjähriger Beschäftigung mit dem behandelten Gebiete ist. Ebenso wie Benedikt-Ulzers Werk „Untersuchung der Fette und Wachsarten" wird das vorliegende Buch Klimonts sehr bald seinen Platz nicht nur in einer jeden Betriebsstätte der Fettechnik, sondern auch in der Bibliothek eines jeden Technologen finden, der an der Industrie der Fette größeres Interesse nimmt.

VERLAG VON OTTO SPAMER IN LEIPZIG-REUDNITZ

Chemische Technologie
in Einzeldarstellungen

Begründer: **Prof. Dr. Ferd. Fischer**

Herausgeber: **Prof. Dr. Arthur Binz**

Bisher erschienen folgende Bände:

Spezielle chemische Technologie:

Kraftgas. Theorie und Praxis der Vergasung fester Brennstoffe. Von Prof. Dr. Ferd. Fischer. Zweite Auflage. Neu bearbeitet und ergänzt von Reg.-Rat Dr.-Ing. J. Gwosdz. Mit 245 Figuren im Text. Geheftet 12.—, gebunden 15.—

Das Acetylen, seine Eigenschaften, seine Herstellung und Verwendung. Von Prof. Dr. J. H. Vogel, Berlin. Zweite Auflage. Mit 180 Abbildungen. Geheftet 14.—, gebunden 18.—.

Die Schwelteere, ihre Gewinnung und Verarbeitung. Von Direktor Dr. W. Scheithauer, Waldau. Mit 70 Abbildungen. Zweite Auflage. Geheftet 12.—, gebunden 14.—.

Die Schwefelfarbstoffe, ihre Herstellung und Verwendung. Von Dr. Otto Lange, München. Mit 26 Abbildungen. Gebunden 24.—.

Zink und Cadmium und ihre Gewinnung aus Erzen und Nebenprodukten. Von R. G. Max Liebig, Hüttendirektor a. D. Mit 205 Abbildungen. Geheftet 26.—, gebunden 30.—.

Das Wasser, seine Gewinnung, Verwendung und Beseitigung. Von Prof. Dr. Ferd. Fischer, Göttingen-Homburg. Mit 111 Abbildungen. Gebunden 16.—.

Chemische Technologie des Leuchtgases. Von Dipl.-Ing. Dr. Karl Th. Volkmann. Mit 83 Abbildungen. Gebunden 8.—.

Die Industrie der Ammoniak- und Cyanverbindungen. Von Dr. F. Muhlert, Göttingen. Mit 54 Abbildungen. Gebunden 14.—.

Die physikalischen und chemischen Grundlagen des Eisenhüttenwesens. Von Prof. Walther Mathesius, Berlin. Zweite Auflage. Mit 39 Abbildungen und 118 Diagrammen. Geheftet 27. , gebunden 30.—.

Die Kalirohsalze, ihre Gewinnung und Verarbeitung. Von Dr. W. Michels und C. Przibylla, Vienenburg. Mit 149 Abbildungen und einer Übersichtskarte. (Vergriffen. Neue Auflage in Vorbereitung.)

Die Mineralfarben und die durch Mineralstoffe erzeugten Färbungen. Von Prof. Dr. Friedr. Rose, Straßburg. Gebunden 20.—.

Die neueren synthetischen Verfahren der Fettindustrie. Von Professor Dr. J. Klimont, Wien. Zweite Auflage. Mit 43 Abbildungen. Geheftet 5.50, gebunden 7.50.

Chemische Technologie der Legierungen. Von Dr. P. Reinglaß. Die Legierungen mit Ausnahme der Eisen-Kohlenstofflegierungen. Mit zahlr. Tabellen und 212 Figuren im Text und auf 24 Tafeln. Gebunden 25.—.

Der technisch-synthetische Campher. Von Prof. Dr. J. M. Klimont, Wien. Mit 4 Abbildungen. Geheftet 5.—, gebunden 7.—.

Die Luftstickstoffindustrie. Mit besonderer Berücksichtigung der Gewinnung von Ammoniak und Salpetersäure. Von Dr.-Ing. Bruno Waeser. Mit 72 Figuren im Text und auf 1 Tafel. Geheftet 16.—, gebunden 20.—.

Chemische Technologie des Steinkohlenteers. Mit Berücksichtigung der Koksbereitung. Von Dr. R. Weißgerber, Duisburg. Geheftet 5.20, gebunden 7.30.

Die Preise verstehen sich in Goldmark (4.20 Goldmark = 1 Dollar).

LAG VON OTTO SPAMER IN LEIPZIG-REUDNITZ

CHEMISCH-TECHNISCHE VORSCHRIFTEN

Ein Handbuch der speziellen chemischen Technologie, insbesondere für chemische Fabriken und verwandte technische Betriebe, enthaltend Vorschriften aus allen Gebieten der chemischen Technologie mit umfassenden Literaturnachweisen

von

DR. OTTO LANGE

Vorstandsmitglied der Metallytwerke A.-G. für Metallveredelung, München.
Dozent an der Technischen Hochschule, München

Dritte, erweiterte und völlig neubearbeitete Auflage

III. Band:

Harze, Öle, Fette

Geheftet 45 Goldmark, gebunden 50 Goldmark

Der Band enthält die spezielle chemische Technologie der folgenden Gebiete:

Kautschuk, Harze, Lacke, Anstriche. — Erdöl und Schmiermittel.
Fette, Öle, Wachse. — Seife, Riechstoffe, Kosmetik.
Desinfektion, Wasser, Abwasser,
Vertilgung

*

Zeitschr. f. angew. Chemie: Das, was der Verfasser schon in der ersten Auflage seines Werkes anstrebte, hat er nunmehr in dieser gewaltigen Neubearbeitung voll erreicht: er hat ein Handbuch der Vorschriften zur Ausführung chemisch-technischer Verfahren geschaffen und damit dem einzelnen Forscher wie auch der gesamten chemischen Industrie ein Werk geschenkt, das die Zusammenhänge zeigt, die zwischen ähnlichen Herstellungs- und Gewinnungsmethoden und gemeinsamen Verbindungsmöglichkeiten von Roh-, Zwischen- und Fertigprodukten der chemischen Technik bestehen.

Umschau: Der „Lange" ersetzt eine umfangreiche Bibliothek. Damit glaube ich nicht zuviel gesagt zu haben. Und ferner darf der „Lange" in keiner größeren chemisch-technologischen Bibliothek fehlen.

Techn. Rundschau: Es muß ohne weiteres zugegeben werden, daß ein Buch dieser Art einem Bedürfnis der Zeit entspricht, ist es doch auch den Fachleuten nicht immer möglich, aus der ungeheuren Fülle des sich ständig sammelnden Materials schnell das Wesentliche zu sichten.

Chemiker-Zeitung: Was das Buch vor den allermeisten sonstigen Rezeptenbüchern aufs vorteilhafteste auszeichnet, ist die Fülle aller möglichen Literaturangaben, die sich ebenso auf die Buchliteratur wie auf die mannigfachsten Fachzeitschriften und endlich auf die Patente des In- und Auslandes erstrecken. —

*

Inhalt der übrigen Bände:

I: Metalle und Minerale. — II: Fasern, Massen, Schichten
IV: Düngemittel (Sprengstoffe), Futter- und Lebensmittel.

Jeder Band geh. 45.—, geb. 50 Goldmark.